



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA.**

TESIS DOCTORAL

**SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA
DE ALEACIONES DE ALUMINIO DE
LA SERIE 2xxx. ESTUDIO DE SU
ALEACIÓN MECÁNICA, ADICIÓN DE
ESTAÑO Y REFUERZO CON TiCN**

Autora:

María Luisa Delgado Tienda

Directora:

Elisa María Ruiz Navas

TESIS DOCTORAL

Sinterización con fase líquida de aleaciones de aluminio de la serie 2xxx. Estudio de su aleación mecánica, adición de estaño y refuerzo con TiCN

Autor: María Luisa Delgado Tienda

Director: Elisa María Ruiz Navas

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

A mi madre y a mi padre
A Cris y a Rafa
A mi abuela Paqui y a mi abuelo Rafael
Y a todos los que me quieren

A Santi

*Si al mecer las azules campanillas de tu balcón
crees que suspirando pasa el viento murmurador,
sabe que oculto entre las verdes hojas suspiro yo.*

*Si al resonar confuso a tus espaldas vago rumor,
crees que por tu nombre te ha llamado lejana voz,
sabe que entre las sombras que te cercan te llamo yo.*

*Si se turba medroso en la alta noche tu corazón,
al sentir en tus labios un aliento abrasador,
sabe que aunque invisible, al lado tuyo, respiro yo.*

Rimas, Gustavo Adolfo Bécquer

Escribir los agradecimientos de la tesis es casi tan duro como el resto de los capítulos. Hay tanto que poner que se hace bastante difícil resumirlo todo en unas cuantas líneas.

Bea, sin ti esto no habría sido posible. Jamás tendré tiempo de agradecerte todo lo que has hecho por mí.

Gema, un trocito de esto es tuyo. Tu fuerza y tu apoyo me han permitido seguir adelante.

Mariano, otro trocito de esto es también tuyo. Tu compañía y tu aliento en los momentos duros por fin tienen recompensa.

Además, esta tesis es el resultado del esfuerzo de muchas personas. Una de ellas, la más importante, es Elisa, mi directora de tesis. Ella ha sido mi guía, mi luz, mi profesora, mi amiga y mi compañera. Hemos pasados por momentos de agobio, de risas, de lágrimas, de esfuerzo, y de mucho trabajo, y al final, este es el resultado. Gracias Elisa.

También me gustaría agradecer su apoyo, comprensión y esfuerzo a Elena Gordo y José Manuel Torralba, que han creído en mí y me han dado la oportunidad de estar hoy donde estoy.

Asimismo, agradecer a todas las personas que forman parte del Departamento de Ciencia e Ing. De Materiales e Ing. Química, profesores, técnicos y becarios, por su ayuda tanto a nivel técnico como personal.

Por último quisiera dar las gracias a Ruth Grinan y G.B. Schaffer de University of Queensland (Australia) y a Sharon Elder, Judy King y R.M. German que se han esforzado para que me sintiera como en casa durante mi estancias en sus centros de investigación, donde he realizado una parte importante de este trabajo.

Resumen

La industria de la automoción exige actualmente una serie de características a los materiales, que van desde la ligereza hasta una vida útil elevada, además de buenas propiedades mecánicas. Además, estos requisitos se deben alcanzar con el menor coste posible. Los fabricantes de vehículos demandan alternativas constantes para reducir el peso de sus diseños, pero sin que se vean afectadas otras propiedades como son la estabilidad, el confort y la seguridad.

Entre el amplio abanico de posibilidades que ofrece hoy día la ingeniería de materiales, el aluminio sigue siendo una de las soluciones más prometedoras. Lo que distancia al aluminio de sus competidores, como el titanio y sus aleaciones, son aspectos como la facilidad de obtención, su reciclabilidad y su precio, criterios preferentes a la hora de seleccionar un material para la fabricación de este tipo piezas. Además, presenta una serie de propiedades que lo diferencian de otros materiales, y lo hacen el candidato óptimo para ciertas aplicaciones. Su buena resistencia a la corrosión y sus propiedades mecánicas específicas lo configuran como un material adecuado para aplicaciones estructurales.

Por otro lado, la Pulvimetalurgia, gracias a su versatilidad, está desbancando actualmente a otras técnicas convencionales en el procesado de piezas metálicas. Su capacidad para producir piezas geométricamente complejas con excelentes tolerancias y de alta calidad, a un precio muy competitivo la convierte en una técnica muy atractiva y en muchos casos, como en el del acero, industrialmente consolidada.

Por ello, este trabajo de tesis está enfocado hacia las aleaciones de aluminio y su consolidación a través de una ruta pulvimetalúrgica.

La obtención de aleaciones de aluminio propuesta mediante PM consiste en el procesado convencional de compactación y sinterización con fase líquida, ya que la capa de óxido que recubre las partículas dificulta la sinterización en estado sólido. Debido a que la fase líquida es clave durante la sinterización de este tipo de aleaciones y define el comportamiento final del material, este trabajo de tesis presenta algunas alternativas para la mejora de las propiedades de una aleación de

aluminio de la serie 2xxx a través de la modificación de parámetros que puedan afectar a la fase líquida.

Entre las alternativas que se presentan en este trabajo están el empleo de la molienda de alta energía, que modifica el estado de aleación del polvo; la adición de trazas de estaño, que afecta a la distribución de la fase líquida y, por último, la incorporación de un refuerzo cerámico.

Los resultados obtenidos muestran que las propiedades finales de las aleaciones y materiales compuestos fabricados presentan una fuerte dependencia no solo de las alternativas propuestas en este trabajo sino de las variables de procesado como la atmósfera y la presión de compactación y, de forma mucho más importante del estado de aleación.

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Necesidades de la sociedad actual en el ámbito de la Ciencia e Ingeniería de materiales	1
1.1.1. Una mirada fugaz a la Ciencia e Ingeniería de Materiales.....	3
1.2. Demanda de nuevos materiales con nuevas propiedades: el aluminio	5
1.2.1. Un poco de Historia	5
1.2.2. Crecimiento del consumo y tasas de producción de aluminio	7
1.2.3. Producción de alumina y de aluminio	10
1.2.4. Obtención de aluminio secundario, el reciclaje	12
1.2.5. El aluminio: su estructura y propiedades.....	13
1.3. Las aleaciones de aluminio.....	15
1.3.1. Aleaciones para forja.....	15
1.3.2. Aleaciones para colada.....	23
1.4. Aplicaciones de las aleaciones de aluminio	25
1.4.1. Según el tipo de aleación	25
1.4.2. Según el área de aplicación	26
1.5. La Pulvimetalurgia. Etapas del proceso.....	31
1.5.1. Obtención del polvo	31
1.5.2. Caracterización del polvo.....	32
1.5.3. Mezcla del polvo.....	33
1.5.4. Compactación.....	34
1.5.5. Sinterización	35

1.5.6. Operaciones secundarias y de acabado	50
1.5.7. Principales aplicaciones	51
1.6. Las aleaciones aluminio-cobre pulvimetalúrgicas.....	54
1.6.1. Problemas y soluciones para su consolidación	54
1.6.2. Principales aplicaciones de aluminio pulvimetalúrgico	57
1.7. Aleación Mecánica	60
1.7.1. Introducción: historia y desarrollo.....	60
1.7.2 Proceso de aleación mecánica: Introducción al proceso	62
1.7.3. Evolución y etapas principales	63
1.7.4. Efectos de los mecanismos de aleación en el polvo	67
1.7.5. Variables del proceso.....	70
1.8. Efecto de la adición de trazas	77
1.9. Materiales Compuestos	79
1.9.1. Clasificación de los materiales compuestos	80
1.9.2. Materiales compuestos de matriz metálica	83
1.9.3. Propiedades y ventajas de los MMCs reforzados con partículas	84
1.9.4. Problemas y dificultades de los MMCs reforzados con partículas	85
1.9.5. Materiales compuestos de matriz metálica base aluminio reforzados con partículas y su obtención vía Pulvimetalúrgica	87
1.9.6. Materiales compuestos base aluminio: aplicaciones más destacadas	90
Capítulo 2. Motivación y Objetivos.....	111
Capítulo 3. Materiales y Metodología	113
3.1. Materiales empleados	114

3.2. Etapa de mezcla de polvos: mezcla convencional y molienda de alta energía.....	118
3.3. Caracterización del polvo obtenido mediante molienda de alta energía.....	121
3.4. Compactación	123
3.5. Sinterización	124
3.6. Caracterización de propiedades físicas y mecánicas de los materiales sinterizados	125
3.7. Análisis microestructural y de porosidad de los materiales sinterizados	127
Capítulo 4. Resultados y Discusión.....	131
4.1. Caracterización de las aleaciones base	131
a. Presión de compactación: 300 MPa	131
b. Presión de compactación: 700 MPa	144
4.2. Influencia de la adición de trazas de estaño	152
a. Presión de compactación: 300 MPa	152
b. Presión de compactación: 700 MPa	164
4.3. Optimización del proceso de aleación mecánica de la aleación base mezcla	173
4.4. Consolidación de la aleación obtenida vía aleación mecánica	199
a. Presión de compactación: 300 MPa	199
b. Presión de compactación: 700 MPa	210
4.5. Optimización de la molienda de la aleación Alumix 123 + Sn	216
4.6. Efecto de la adición de estaño antes y después de la molienda	238
a. Presión de compactación: 300 MPa	238

b. Presión de compactación: 700 MPa	245
4.7. Mezcla de pequeñas cantidades de aleación base con un polvo obtenido vía molienda de alta energía	253
4.8. Adición de TiCN. Obtención de materiales compuestos	261
a. Presión de compactación: 300 MPa	261
b. Presión de compactación: 700 MPa	270
4.9. Influencia de la incorporación de estaño a los materiales compuestos.....	279
a. Presión de compactación: 300 MPa	279
b. Presión de compactación: 700 MPa	289
Capítulo 5. Conclusiones	301
Capítulo 6. Perspectivas futuras	305

Capítulo 1. Introducción

1.1. Necesidades de la sociedad actual en el ámbito de la Ciencia e Ingeniería de materiales

La historia de los materiales comienza al mismo tiempo que aparece el hombre, y las distintas edades que el hombre atraviesa recogen en su nombre los distintos materiales que caracterizan dichas épocas. En el camino de su evolución se ve, asimismo, reflejada la evolución de los materiales. Los grandes cambios que ha sufrido la Humanidad a lo largo de su historia van íntimamente ligados al desarrollo de nuevos materiales. Desde el solitario buscador de oro hasta los complejos instrumentos que se emplean hoy día para localizar balsas de petróleo, desde el chip electrónico más pequeño hasta el edificio de mayor tamaño que el hombre haya podido construir, de una bolsa de plástico hasta el almacén de titanio de las naves espaciales, del cristal más transparente hasta el carbón más negro, del mercurio líquido hasta el diamante más duro, de los superconductores hasta los aislantes, de las latas de alimentos hasta las prótesis implantadas en huesos; el ser humano

evoluciona y la ciencia y tecnología de los materiales lo hace al mismo tiempo y con una gran variedad de aplicaciones ¹⁻⁴.

Una característica de la sociedad moderna e industrializada en la que vivimos hoy esta relacionada con el aumento de la demanda de nuevos y extravagantes materiales. Hoy día se emplean más materiales que en cualquier otro momento de nuestra historia y, de hecho, se ha postulado que, teniendo en cuenta las actuales velocidades de crecimiento de la población, las necesidades de materiales para la próxima década y media serán iguales al numero de materiales empleados a lo largo de nuestra historia, desde su comienzo hasta hoy día ^{5,6}.

Por otro lado, este uso en expansión de los materiales es revolucionario por si mismo y de ahí la 'revolucion de los materiales' en la que el ser humano se ve inmerso. En realidad, no solo se consumen los materiales más rápido, sino que se usan una variedad de los mismos que va aumentando día tras día. Durante gran parte de la historia el uso de ciertos materiales para fines generales fue suficiente para que se utilizaran en las aplicaciones para las que fueron concebidos. Los ingenieros aceptaban las limitaciones de los materiales disponibles y diseñaban según las propiedades que conocían de los mismos. Por otro lado, los productores de estos materiales trabajaban para equilibrar la fiabilidad con el coste más que en alcanzar nuevas propiedades. Pero esta situación ha cambiado. Se ha comenzado a emplear un gran número de nuevos materiales en los últimos años: metales refractarios, aleaciones ligeras base titanio o base aluminio, plásticos y fibras sintéticas, materiales compuestos de matriz metálica, biomateriales, etc ⁷⁻¹¹.

Para tener una idea de la tremenda revolución de los materiales en la que la sociedad se ve inmersa, de los noventa y dos elementos de la tabla periódica, hoy día se emplean casi todos en diferentes procesos industriales y, solamente hace un siglo, alrededor de veinte de ellos sólo eran curiosidades de laboratorio. La demanda de materiales variados que presenten un buen comportamiento en servicio esta llevando a los ingenieros, científicos y tecnólogos a diseñar nuevos y competitivos materiales versátiles para distintas aplicaciones¹²⁻¹⁴.

Esta demanda de materiales novedosos y su puesta en escena también conlleva la aparición de problemas relacionados con la energía que se necesita para la extracción, procesado o reciclado de los mismos una vez terminada su vida útil. Esta situación está forzando a la sociedad a aumentar sus fuentes de recursos mediante la búsqueda de vías que permitan explotar los materiales base ya existentes de manera más eficiente, para convertir lo que previamente no era de

utilidad en materiales utilizables, de modo que se puedan reciclar los deshechos y convertirlos en nueva materia prima ¹⁵⁻²⁰.

1.1.1. Una mirada fugaz a la Ciencia e Ingeniería de Materiales

Como se acaba de comentar, la creciente demanda de nuevos materiales no esta limitada a naves espaciales muy sofisticadas o nuevos aparatos electrónicos de pequeñas dimensiones ²¹. Muchas personas llevan prótesis que sustituyen a partes orgánicas originales, las fotocopiadoras de las oficinas dependen de fotoconductores, los juguetes son de plástico, ya no incluyen plomo; las suelas de algunas botas van reforzadas con fibras de vidrio, los cubos de basura han pasado de ser metálicos a ser de plástico, dormimos en colchones sintéticos con almohadas fabricadas con polifibras en lugar de los colchones de lana y almohadas de algodón ^{22,23}. De todo esto se podría pensar que el ser humano no es del todo consciente de la cantidad de objetos de la vida diaria que han sido transformados (o mejorados en algunos casos) durante estos últimos años gracias a la Ciencia e Ingeniería de Materiales.

En cuanto al desarrollo de un nuevo material o proceso, hay que considerar que hoy día se le encuentran más aplicaciones además del fin para el que fue concebido. Los materiales tienen, de algún modo, las cualidades de las letras que forman parte del alfabeto, ya que se pueden usar para formar palabras que impliquen un significado mayor que el que tienen por si mismas. Por ejemplo, el ámbar, el oro y el diamante dieron lugar a un crecimiento e impulso de las actividades comerciales en tiempos pasados, originando el descubrimiento de nuevos continentes; por otro lado la mejora en los cristales y en las lentes dio lugar a las grandes revelaciones derivadas de los datos extraídos de microscopios y telescopios. Asimismo, los conductores, aislantes y semiconductores facilitan la comunicación en nuestra vida diaria (teléfonos móviles, ordenadores, electrodomésticos); también los aceros permitieron el desarrollo de los automóviles ^{24,25,26,27,28} y las aleaciones de aluminio y de titanio dieron lugar al desarrollo de una potente industria aeroespacial ²⁹⁻³³.

Y como estos, se podrían citar miles de ejemplos donde los materiales, al igual que las letras que forman las palabras, forman parte de grandes aplicaciones para la humanidad.

Relativo a la velocidad con la que los materiales evolucionan hoy día; si se tiene en cuenta lo que la Edad de Bronce tardó en aparecer para sustituir a la Edad

de Piedra, y lo que la Edad de Hierro tardó en reemplazar a la Edad de Bronce; se podría decir que la innovación en cuanto a materiales en el último medio siglo se ha logrado a una velocidad increíble. Como se puede ver en la Figura 1.1, estas son algunas de las respuestas de la Ciencia e Ingeniería de Materiales a demandas de nuestra vida cotidiana.

Pero no hay que olvidar que la Ciencia e Ingeniería de Materiales está dirigida a solucionar problemas de naturaleza científica y tecnológica relacionada con el desarrollo de ciertos materiales para un uso concreto.

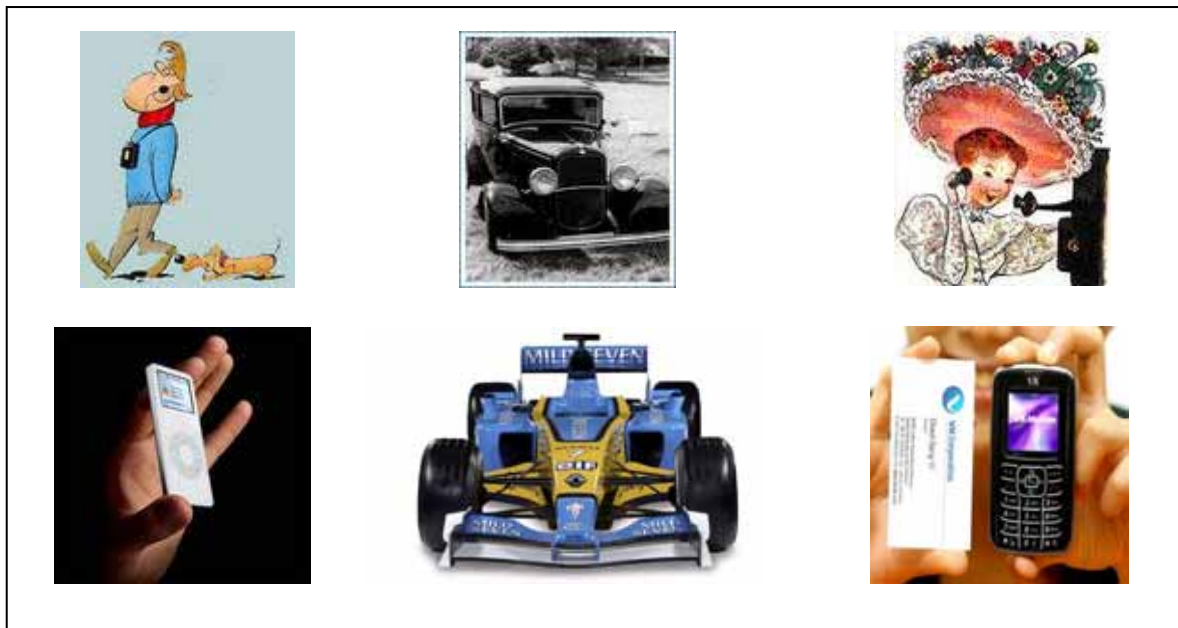


Figura 1.1. Evolución de algunos objetos de uso cotidiano gracias al avance de la Ciencia y e Ingeniería de los Materiales.

Esto tiene una consecuencia directa, la Ciencia e Ingeniería de Materiales surge como respuesta conjunta de tecnólogos y científicos.

De los tecnólogos se necesitan metalúrgicos, expertos en cerámicos, todo tipo de ingenieros y del campo de la ciencia se necesitan químicos, físicos, bioquímicos, etc. Y además, no solo se necesita el vínculo entre tecnólogos y científicos, sino que se necesita la cooperación entre diferentes tipos de organizaciones, tales como la industria, el gobierno y las universidades con el fin de poder dar solución a las demandas de una sociedad cada día más exigente con la tecnología y el cuidado del medio ambiente ³⁴⁻³⁷.

1.2. Demanda de nuevos materiales con nuevas propiedades: el aluminio

1.2.1. Un poco de Historia

Desde su primera producción industrial por Henri Deville en 1858^{38,39,40,41,42}, el aluminio ha sido uno de los pocos metales que se ha beneficiado de grandes expectativas de futuro tras ser descubierto. Los científicos, los ingenieros y la gente relacionada con la industria crearon una dulce imagen de la contribución del aluminio al progreso de la civilización. Los defensores del aluminio afirman que este metal ha sobrepasado con creces las expectativas que en un principio se plantearon sobre sus aplicaciones, considerándolo el metal no férreo más importante de la presente era, mientras que sus detractores, consideran que el aluminio nunca ha llegado a cumplir las expectativas que en él se depositaron ya que, a pesar de las predicciones, la “era del aluminio” aún no ha llegado y tanto el acero como los materiales poliméricos le hacen sombra.

Pese a estas creencias, ciertos factores han contribuido a la percepción del aluminio como algo moderno, como un material fruto del progreso. Uno de ellos fue el hecho de dar al aluminio la imagen de un producto nacido de la ciencia, en contraste con otros metales tradicionales como el hierro o el cobre, que se conocen desde épocas ancestrales⁴³. Debido a sus propiedades únicas, el aluminio ha sustituido a materiales como la madera, el cobre, el hierro y en cierto modo, al acero. Realizando cálculos en base volumétrica, se consume más aluminio que cualquier otro metal u otra aleación no ferrosa, incluidos el cobre y sus aleaciones, el plomo, el cinc y el estaño.

Con el éxito del proceso electrolítico desarrollado por Hall y Héroult en 1866, el aluminio se enlazó con la energía eléctrica, una tecnología “sublime” y uno de los símbolos más poderosos del progreso desarrollado a finales del siglo XIX y principios del XX⁴⁴.

El aluminio ha alcanzado su posición a pesar del hecho de que su producción comercial no comenzó hasta la segunda mitad del siglo XIX, considerándose así a la industria del aluminio metálico o elemental como una industria tardía. La razón de este retraso radica en la dificultad de extraer el aluminio al formar un compuesto muy estable con el oxígeno que no se puede reducir con ayuda de carbón como en el caso del hierro.

La primera producción de aluminio a escala de laboratorio se llevó a cabo por Ørsted en Dinamarca en 1825, y en Alemania por Woehler poco tiempo después. El aluminio se produjo comercialmente en 1855 gracias a Sainte-Claire Deville en Francia, utilizando una técnica química que se abandonaría años más tarde por no ser rentable económicamente.

Werner von Siemens inventó la dinamo en 1866 y, aunque este hecho no está directamente relacionado con el aluminio, su producción a nivel industrial no habría sido posible sin este invento, que dotó de electricidad a gran escala a naves industriales de manera muy económica. Ya en 1886, dos hombres, Charles Martin Hall (de origen americano) y Paul L. T. Héroult (de origen francés), pese a trabajar independientemente, desarrollaron simultáneamente un proceso económico para producir aluminio mediante electrolisis empleando un baño de sales fundidas. Hoy día, es el proceso básico de producción de aluminio.

Fue a comienzos de 1890 cuando se obtuvo aluminio en cantidades suficientes para su aplicación industrial, aunque también fue entonces cuando atravesó la mayor crisis. A pesar de ser uno de los metales más estables, es también uno de los metales más reactivos, algo escondido tras la capa de alumina que lo protege. Según sus detractores, el aluminio es un "impostor", ya que se decía que era un metal cuyas propiedades reales nada tenían que ver con las que aparentaba⁴⁵. Pero a medida que iban apareciendo nuevas aplicaciones tanto para el aluminio como para sus aleaciones, se empezó a recuperar parte del entusiasmo perdido. De hecho, fue la Primera Guerra Mundial la que ayudó a recuperar el estatus del metal. En una de las publicaciones de la época se recoge cómo la guerra hizo del aluminio uno de los metales más deseados por las naciones que querían ganarla ⁴⁶. El aluminio hacía poderosas a las naciones ya que es un excelente explosivo y unió aún más el metal con el mundo de la aviación. Pocos aviones eran los que estaban principalmente contruidos de aluminio, pero éste si que se encontraba formando parte de los motores. Alemania construyó una flota de de zeppelines militares basados en estructuras de aluminio. Las aplicaciones militares dieron a los fabricantes una importante base experimental con un metal cuyas aplicaciones no eran del todo conocidas en componentes reales, lo que ayudó a que el aluminio se introdujera en nuevos mercados una vez finalizada la guerra.

Pero fue la Segunda Guerra Mundial la que hizo que el aluminio emergiera como un metal indispensable, ya que las flotas de aviones usaban grandes cantidades de aluminio. Estados Unidos y Canadá se proclamaron dos de los

grandes proveedores de aluminio y, el hecho de que principalmente se aplicara en la industria militar, hizo que los gobiernos se plantearan tanto nuevas aplicaciones como nuevos mercados una vez terminada la guerra ⁴³⁻⁴⁶.

La época dorada en cuanto a la producción de aluminio se fecha en los años 50. El rápido crecimiento de la industria del aluminio, en parte propiciado por necesidades militares demandadas por la Guerra Fría, ayudó a mantener el entusiasmo algo quebrado en años anteriores, pese a no tener un mercado aún maduro al que dar salida a los productos. Otro de los grandes apoyos ha sido la conciencia ecológica y de reciclaje que comenzó a gestarse en 1970 con la crisis energética. En ese momento el aluminio surgió como un metal con posibilidad de ser reciclado lo cual implicaba un gran ahorro de energía ⁴⁷⁻⁵¹.

1.2.2. Crecimiento del consumo y tasas de producción de aluminio⁵²⁻⁵⁷

Desde que se comenzó a trabajar con los procesos desarrollados por Hall y Héroult, el crecimiento de la producción de aluminio ha experimentado un enorme aumento, como se puede ver en la Figura 1.2.

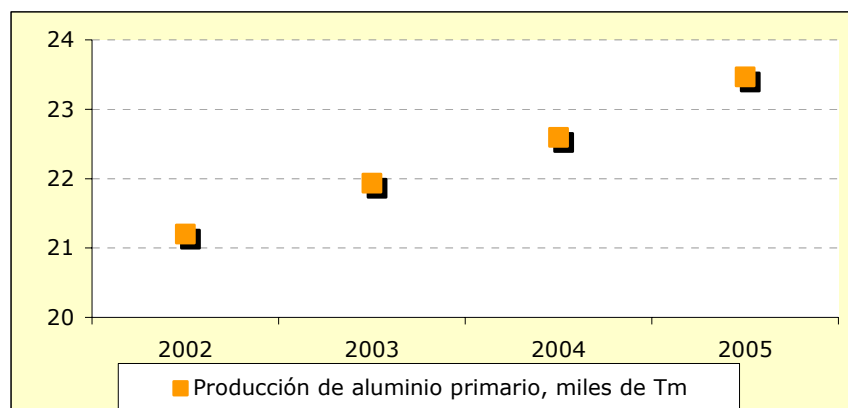


Figura 1.2. Tasas de producción mundial de aluminio primario en los últimos años.

Desde la Segunda Guerra Mundial, la producción anual y el consumo de aluminio han ido creciendo aproximadamente un 8% cada año. Hoy día el aluminio es el segundo metal más empleado en el mundo y su elevado crecimiento y consumo se deben a la gran versatilidad de sus aplicaciones ^{58,59}.

La Figura 1.3. muestra la evolución de la producción según continentes de los últimos años.

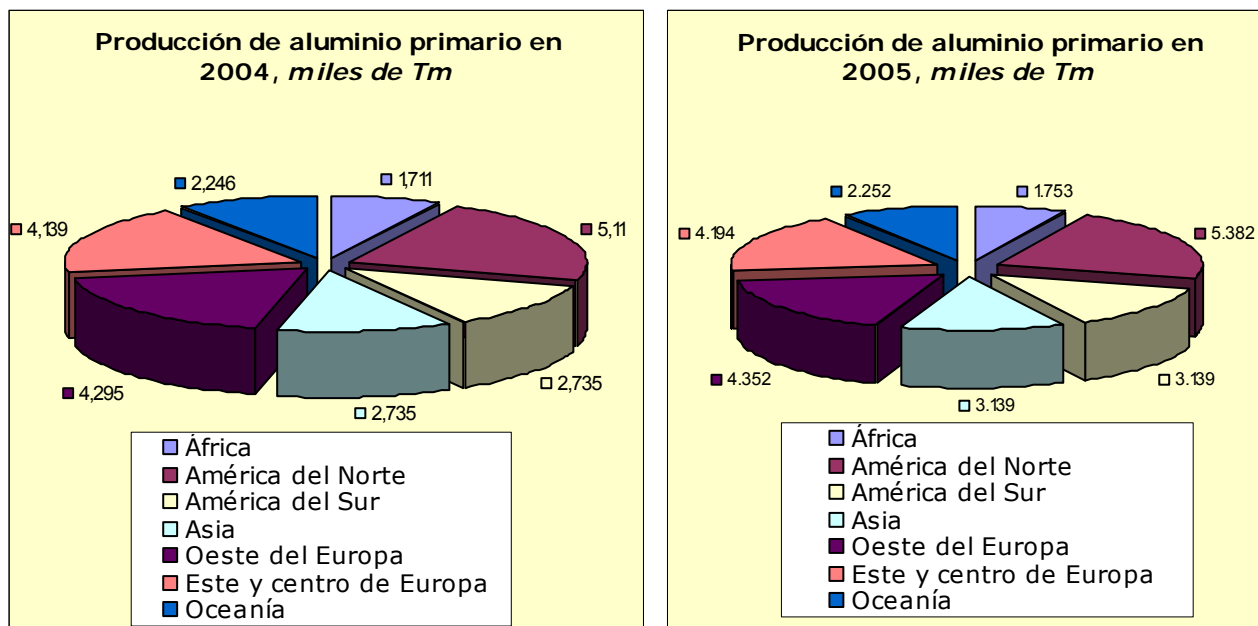


Figura 1.3. Tasas de producción mundial de aluminio primario en los últimos años según los distintos continentes.

En la siguiente Figura (Fig. 1.4) se muestran los valores de la producción de los años 2005-2006.

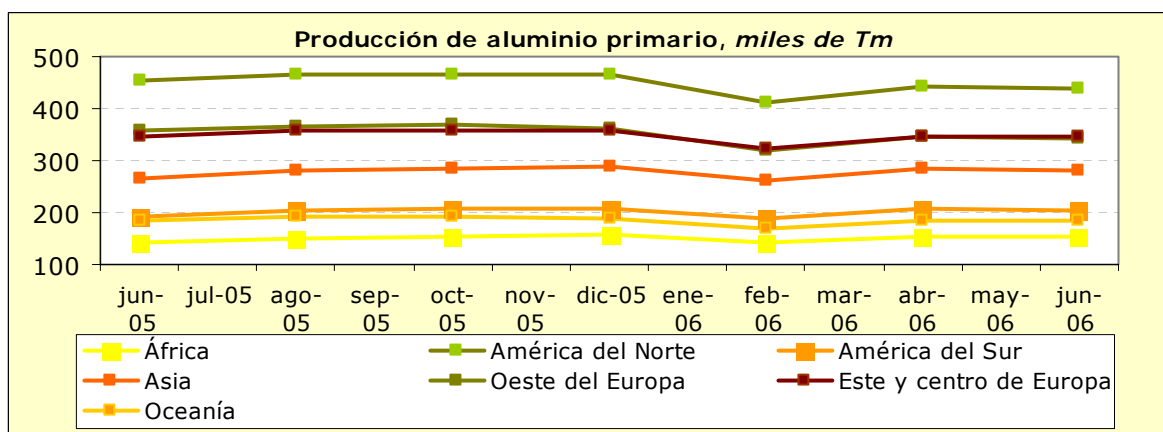


Figura 1.4. Producción de aluminio de los últimos años según los distintos continentes productores.

Concretamente, en España, la tasa de producción de aluminio primario ronda las 300 toneladas por año. En la Figura 1.5 se muestra una comparación de la producción española con la producción mundial de los últimos años.

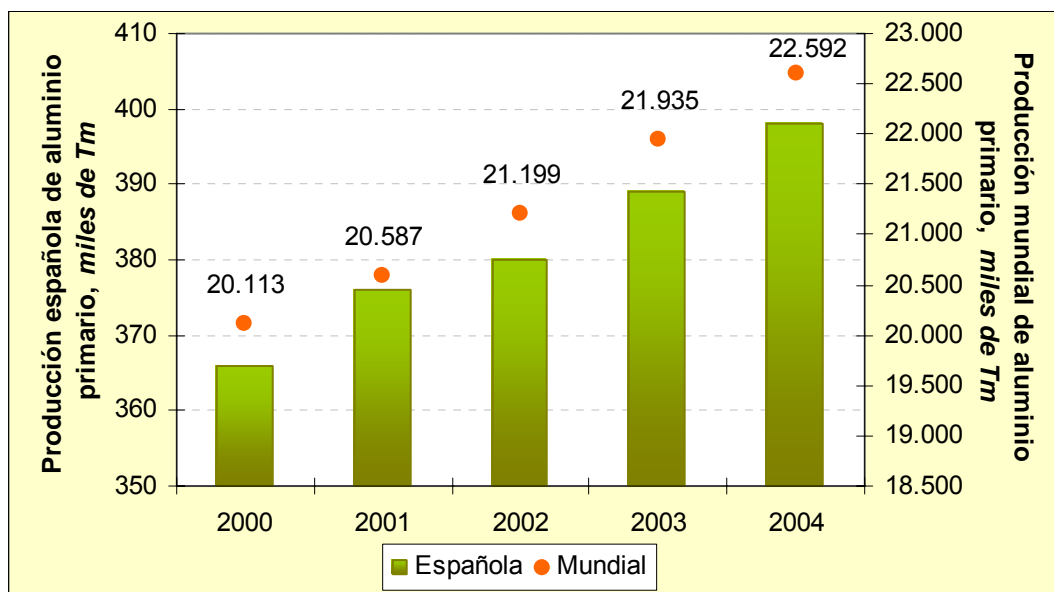


Figura 1.5. Comparación de la producción de aluminio primario en España y la producción de aluminio primario mundial.

Sin embargo, aunque la tasa de crecimiento de consumo de aluminio primario en los años anteriores haya sido de un 8%, esta velocidad de crecimiento no va a continuar. La fase de crecimiento que se espera para los próximos años es del 4-5% anual para este siglo. El parón en el crecimiento del consumo de aluminio tiene varias causas. Una de ellas es el incremento en el precio de la energía, así como de las materias primas y del equipamiento necesario para su producción. No obstante, considerando que la base de producción de partida de un año actual es mucho mayor que la del pasado, un modesto aumento en el porcentaje equivale a millones de toneladas producidas por año. Las previsiones de la producción para los próximos años son las que se muestran en la siguiente Figura (Fig. 1.6).

En general, en la industria de los materiales, desde comienzos de los años 70, se viene considerando numerosos factores que afectan de manera muy importante al coste de las materias primas, a la energía y al control medioambiental^{49,51,60-62}.

Las materias primas se miran ahora desde otro punto de vista, ya que se van agotando los recursos terrestres; la energía será mucho más cara a corto plazo, ya que las fuentes de los combustibles fósiles también se agotan, lo que hará que el precio se eleve, y, por último, la conciencia de mantener y preservar el medio ambiente también está muy presente hoy día, plasmada en leyes medio ambientales muy severas que actúan sobre las plantas de producción.

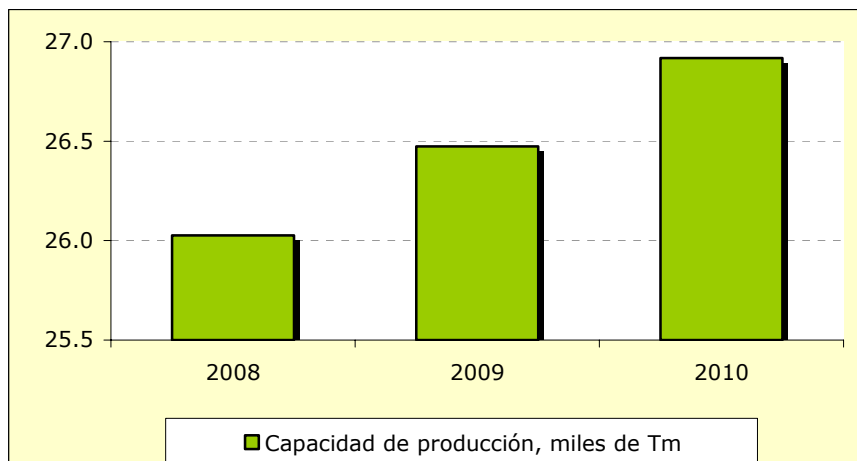


Figura 1.6. Previsión de la producción de aluminio para los próximos años.

1.2.3. Producción de alumina y de aluminio⁶³⁻⁶⁵

Desde la extracción del aluminio como mineral hasta la obtención de aluminio puro, tienen lugar una serie de etapas llevadas a cabo incluso en plantas de producción independientes. Un resumen de los pasos de producción, desde la extracción de la bauxita hasta la obtención de aluminio es el que se muestra en la Figura 1.7.

Una vez extraída la bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), se lleva a una planta donde tiene lugar el proceso Bayer. Este proceso cíclico, mediante el cual se extrae la alúmina de la bauxita, es un proceso muy eficiente y consta de una etapa de extracción hidrometalúrgica selectiva y de una etapa de separación.

Durante el proceso de extracción hidrometalúrgica, la bauxita y una disolución de sosa cáustica (NaOH) se calientan hasta $100\text{-}360^\circ\text{C}$. A esta temperatura el hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) se disuelve en la sosa cáustica, obteniéndose AlO_2^- . Otros constituyentes de la bauxita tales como sílice y óxidos de hierro y titanio, que se encuentran en forma de silicatos de sodio y aluminio, permanecen sin disolver. Esta fracción sin disolver se conoce como fango rojo debido al color rojizo que aporta el hierro.

A continuación, se filtra para separar el fango rojo. Tras enfriar el resto, que contiene principalmente hidróxido de aluminio, se produce su precipitación al encontrarse la solución sobresaturada. Para favorecer la precipitación se añaden cristales de hidróxido de aluminio.

El hidróxido de aluminio precipitado se separa usando filtros de vacío y se reutiliza para ayudar a que la solución siga precipitando. Una fracción pequeña se

lava con agua y se somete a calcinación. Si se produce algo de sosa cáustica se lleva de nuevo a las primeras etapas.

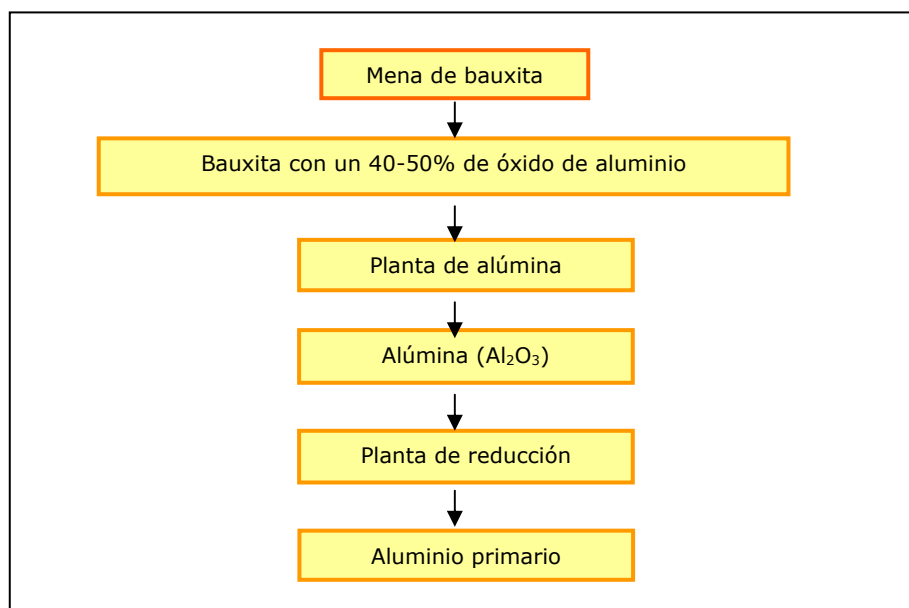
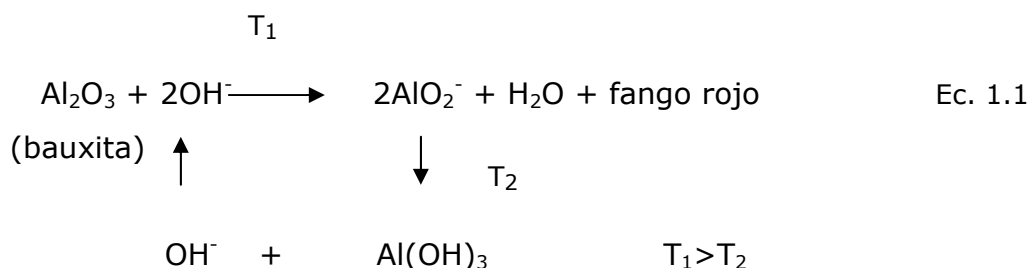


Figura 1.7. Pasos para la producción de aluminio.

Toda esta primera parte del proceso se basa en dos principios físico-químicos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$, que son la dependencia con la temperatura de la solubilidad del hidróxido de sodio en sosa cáustica y la metaestabilidad de las soluciones supersaturadas de aluminato de sodio.

El proceso empleado se muestra a continuación, partiendo de hidróxido de aluminio (Ecuación 1.1).

En la segunda etapa, el hidróxido de aluminio obtenido en la etapa anterior se calienta a unos 1000-1300°C en un lecho fluidizado para producir óxido de aluminio deshidratado.



La alúmina pura comercial obtenida es un polvo de color blanco, y con un contenido máximo de 0.01-0.03% de Fe_2O_3 , 0.01-0.02% de SiO_2 y 0.3-0.6% de Na_2O .

Sin excepción, la producción mundial de aluminio a partir de su óxido se lleva a cabo mediante el proceso de electrolisis de la alúmina en un fundido de criolita utilizando para ello el proceso Hall-Héroult descubierto en 1886. Una planta de obtención de aluminio primario necesita una media de 13-14 kW/h por kilo de aluminio producido. En la siguiente Figura (Fig. 1.8) se muestra un esquema resumiendo el proceso, las materias primas y la energía necesaria para la obtención de aluminio a partir de bauxita.

1.2.4. Obtención de aluminio secundario, el reciclaje ^{49-51,66-70}

El reciclado de los componentes de aluminio utilizados, rotos o de desecho, es un factor económico muy importante a tener en cuenta a la hora de producir aluminio. Al final de la vida útil de una pieza que contiene aluminio este puede ser utilizado una y otra vez sin que se pierda su calidad, ahorrando energía y materias primas.

Son muchas las propiedades que hacen del aluminio un excelente material para ser reciclado ya que la pieza de aluminio que se deshecha tiene un alto valor material. Este alto valor se debe a cantidad de energía invertida para extraer el metal que la forma. Esto se ve reflejado en los precios que se pagan por los desechos del aluminio. Reciclando un kilogramo de aluminio se pueden ahorrar 8 kilos de bauxita, 4 kilos de productos químicos y 14 kW/h de electricidad. Es decir, se emplea un 95% menos de energía en producir aluminio secundario con respecto al obtenido de manera primaria.

Una de las ventajas es que cualquier componente fabricado de aluminio puede ser reciclado repetidamente⁷¹: no solo las latas, también las chapas, láminas, moldes, marcos de ventanas, muebles de jardín; los componentes de automóviles se funden y se utilizan para hacer los mismos productos de nuevo.

La tasa de reciclaje de latas de aluminio está por encima del 70% en algunos países. Por ello, la industria del aluminio ha iniciado varios proyectos para alentar al reciclaje en numerosos países⁷².

Otra de las ventajas de reciclar aluminio es que se trata de uno de los pocos materiales que tras ser reciclado mantiene las mismas propiedades que tenía el material original, hecho que no ocurre por ejemplo con los materiales poliméricos.

Por último, otro beneficio derivado de reciclar aluminio es que se evita el almacenaje de desechos, así como la conservación de los recursos naturales. La producción de aluminio secundario se vuelve cada día más importante y lo seguirá

haciendo en el futuro, ya que van aumentando las cantidades de productos de larga vida de uso, como componentes de aviones y edificios, que están comenzando a ser reciclados.

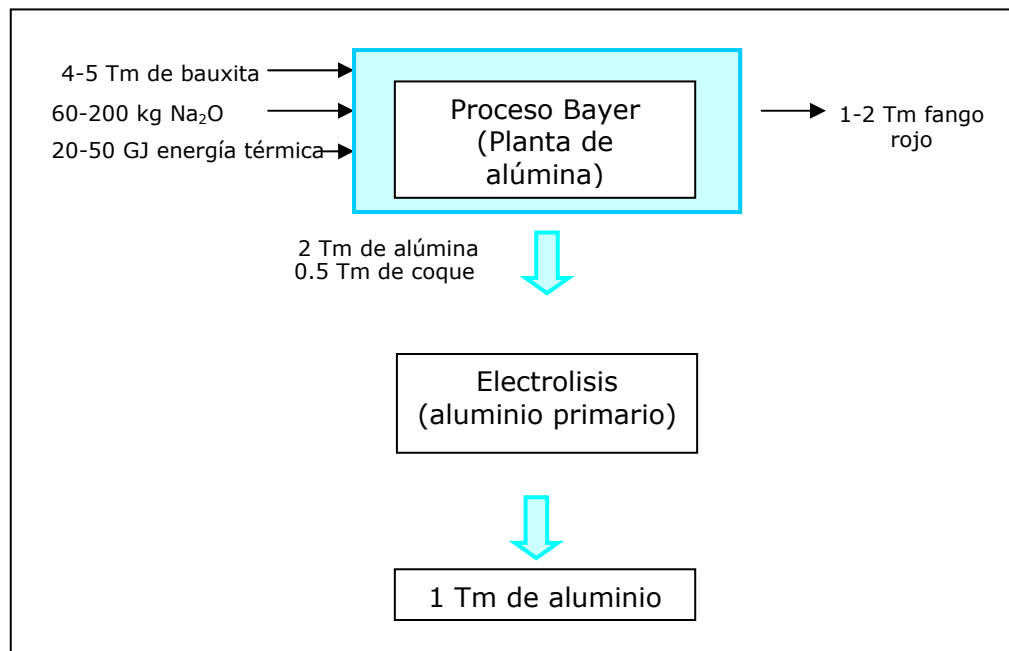


Figura 1.8. Materias primas y energía necesaria para la producción de aluminio.

1.2.5. El aluminio: su estructura y propiedades

Hasta ahora se ha repasado el origen y el proceso de obtención de aluminio. A continuación se recogen los valores de las propiedades más destacadas que presenta como metal⁷³⁻⁷⁵.

En lo referente a su estructura, los átomos en aluminio sólido se ordenan en una red tridimensional con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (tipo A1), como se muestra en la siguiente Figura.

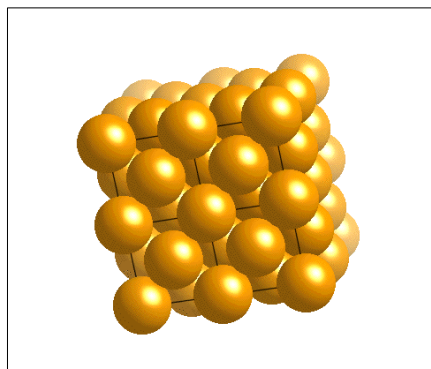


Figura 1.9. Celda unidad de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras.

En la Tabla 1.1 están recogidos como resumen los valores de las propiedades y características estructurales más importantes del aluminio.

Tabla 1.1. Características estructurales y propiedades del aluminio⁷⁶⁻⁷⁹

Estructura	Símbolo	Al	
	Número atómico	13	
	Peso atómico	26.98154	u.m.a
	Volumen atómico	$9.996 \cdot 10^{-6}$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
	Estr. cristalina	FCC	A1
	Densidad empaquetamiento	74	%
	N. de coordinación	12	
	Parámetro de red	0.40496	nm
	Distancia interatómica mínima	0.28635	nm
Propiedades	Densidad	2.6989	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
	Módulo de Young	66.6	GPa o $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$
	Resistencia a tracción	230-570	MPa
	Límite elástico	215-505	MPa
	% Elongación	10-25	%
	Coefficiente de expansión entre 20°C y 100°C	1.85	%
	Módulo de Poisson	0.35	
	Tª de Fusión	660.2	°C
	Calor latente de fusión	390	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
	Energía de activación para la autodifusión	120	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	Conductividad eléctrica	37.67	$\text{m} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$
	Conductividad térmica	235	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	Tensión superficial (660°)	0.86	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
	Viscosidad (700°)	1.1	$\text{mN} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$
	Calor de combustión	31	$\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

1.3. Las aleaciones de aluminio^{38,40,51,61-63,78,80}

El aluminio puro es dúctil y maleable, lo que representa ciertas limitaciones para la mayoría de las aplicaciones ya que, generalmente, se requiere un cierto nivel de resistencia mecánica que suele estar por encima de las propiedades que un metal puro presenta. Por esta razón, el aluminio se encuentra normalmente aleado con otros metales para poder así conseguir esa mejora en las propiedades, ya sean físicas, mecánicas, de acabado o de maquinabilidad.

La mayoría de los elementos metálicos forman aleación con el aluminio, siendo los más comunes el cobre, el silicio, el cinc, el manganeso o el magnesio, los cuales solos o en combinación, ejercen un efecto concreto sobre las principales propiedades del aluminio metálico.

Se emplean también otros elementos de aleación como cromo, zirconio o vanadio para obtener ciertas propiedades específicas, como un tamaño determinado de grano, una mayor temperatura de recristalización, para limitar los efectos de ciertas impurezas, etc.

El tipo y la cantidad de los elementos que se adicionan al aluminio constituyen el criterio para identificar las aleaciones. También hay que distinguir entre las aleaciones destinadas a moldeo, las que se usan para la producción de piezas por colada, y aleaciones para forja, adecuadas para ser conformadas por deformación mediante laminación, extrusión, forja, repujado, etc. Asimismo, las aleaciones de aluminio también se diferencian por los procesos metalúrgicos que llevan a la mejora de ciertas propiedades mecánicas, los cuales se pueden realizar tras un endurecimiento por deformación o mediante un tratamiento térmico completo.

1.3.1. Aleaciones para forja^{63,78,81}

Las aleaciones para forja son aquellas producidas en forma de lingote y que se trabajan posteriormente mediante laminación, extrusión, forja u otro proceso de conformado por deformación del metal para obtener productos semiacabados a partir de los cuales se llega a los productos finales.

El sistema de designación para estas aleaciones de la Asociación de Aluminio para Forja consiste en cuatro números, incluyendo en ciertas ocasiones prefijos o sufijos alfabéticos:

- El primer dígito indica el elemento aleante mayoritario de la serie.
- El segundo dígito indica la variación con respecto a la aleación original: cero para la aleación original, uno para la primera variación, dos para la segunda variación, y así sucesivamente. Se entiende variación como la diferencia, de uno o más elementos aleantes, entre 0.15% hasta 0.5% o más, dependiendo del nivel de adición de dicho elemento.
- El tercer y el cuarto dígito designa la aleación concreta dentro de la serie, y no tienen un significado especial.

Los tratamientos térmicos aplicados a estas aleaciones para forja se designan mediante una letra después de la numeración que corresponda a la aleación, acompañada de un número que indica las condiciones concretas en las que se ha llevado a cabo el proceso. Las diferentes letras que indican el tipo de tratamiento se comentan a continuación:

- *F, como se fabricó*

Esta designación se emplea tanto para forja como para las aleaciones de colada donde no hay un control especial sobre las condiciones térmicas durante el proceso de deformación que dará lugar a unas mejores propiedades. No hay unos límites específicos en las propiedades mecánicas de los productos obtenidos tipo F. Excepto en el caso de los productos obtenidos por colada, que es la configuración final, la mayoría de los productos F se consideran semiacabados, y se tienen que someter a etapas de acabado posteriores.

- *O, recocido*

En algún momento de la fabricación del producto éste ha sido sometido a un recocido, que podría ser un tratamiento de recristalización a alta temperatura, suficiente para eliminar los efectos del trabajo en frío. Los tratamientos de recocido se emplean para llegar a las condiciones de menor resistencia para la aleación en concreto. La razón principal para usar estos tratamientos en las aleaciones de forja es generalmente maximizar su maquinabilidad o para aumentar su tenacidad y ductilidad.

- *H, endurecido por deformación*

Esta terminología se emplea en las aleaciones para forja que no son tratables térmicamente y cuya resistencia ha sido aumentada por deformación tras ser trabajadas generalmente a temperatura ambiente. Esta designación se puede aplicar, pero no es obligatorio, a productos que hayan recibido tratamientos térmicos posteriores para alcanzar algún tipo de estabilización a nivel de resistencia. Este tipo de tratamientos va siempre seguido de dos números, que indican la cantidad de trabajo en frío que han recibido y la naturaleza del tratamiento térmico que le ha seguido.

- *W, tratamiento térmico para solubilizar*

Esta designación se emplea para las aleaciones que envejecen de manera natural y espontánea después de un tratamiento de solubilización (se mantiene una temperatura elevada y luego se enfría relativamente rápido hasta alcanzar temperatura ambiente). Se añaden números para caracterizar el tiempo desde que el enfriamiento tuvo lugar, pero no es obligatorio.

- *T, tratado térmicamente para producir resultados más estables que con F, H u O*

Esta letra se emplea para las aleaciones que son tratables térmicamente, y se aplica a los productos que hayan sido sometidos a tratamientos térmicos de solubilización seguidos de un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente y un envejecimiento ya sea natural o artificial. Siempre se acompaña de dígitos para indicar, en términos generales, los tratamientos a los que ha sido sometido. Los más empleados son:

- *T4*, engloba la solubilización, el temple y la maduración natural. Se emplea para aquellas aleaciones cuyo proceso de maduración requiere horas o como mucho días a temperatura ambiente. Proporciona una buena resistencia con una ductilidad máxima.

- *T6*, se diferencia del anterior en que, una vez realizada la solubilización y el temple, la aleación es sometida a un proceso de maduración artificial a una temperatura controlada. Se utiliza para aquellas aleaciones donde la

maduración natural requiere un periodo de tiempo elevado, de manera que no resulte posible llevarlo a cabo de manera industrial. Es el tratamiento térmico más empleado y el que proporciona los valores máximos de resistencia.

La mejora en las propiedades que presentan las aleaciones de aluminio está basada en la variación de la solubilidad de los elementos de aleación en el aluminio con la temperatura. Teniendo en cuenta que casi todos los elementos de aleación de las distintas series son solubles en la matriz de aluminio, prácticamente todas las aleaciones podrían mejorar sus propiedades aplicando este tipo de tratamiento. En la realidad esto no se cumple, y las aleaciones de aluminio, por tanto, se clasifican en:

a. Aleaciones tratables térmicamente

Tras obtener la pieza en la forma deseada, como chapa o lámina, barra, cable o tubo, se tratan térmicamente con un T4 o T6, es lo que se conoce como el endurecimiento por precipitación. Dependiendo de la composición y de la aplicación las variables tiempo y temperatura del tratamiento térmico son diferentes.

b. Aleaciones no tratables térmicamente

Son las aleaciones en las que la mejora no es muy destacada, y en las que la única forma de mejorar su resistencia es mediante procesos de deformación en frío, como por ejemplo laminado o extruido.

El tratamiento térmico de maduración, también conocido como endurecimiento por precipitación, se lleva a cabo en tres fases:

1. Solubilización. Esta etapa se basa en el calentamiento de la aleación a una temperatura y durante un tiempo concreto. El fin es conseguir una solución sólida total del elemento endurecedor en la matriz de aluminio. Esta temperatura depende del tipo de aleación, pero lo que es común para todas las aleaciones es el aumento de la solubilidad con la temperatura.

Para llegar a unos máximos en resistencia a tracción, límite elástico y alargamiento, interesa que la temperatura a la que se va a llevar a cabo la solubilización sea la más elevada posible, ya que así se consigue la máxima disolución del soluto.

No obstante, hay que tener en cuenta que no se debe sobrepasar una temperatura límite, a partir de la cual las propiedades de la aleación

comienzan a descender bruscamente. Por tanto, la temperatura óptima se haya entre una temperatura que daría lugar a una solubilización incompleta, y otra que daría lugar a una fusión parcial del eutéctico en los límites de grano (el eutéctico se forma en casi todas las aleaciones de aluminio), que traería como consecuencia una descohesión fragilizante e incluso la aparición posterior de grietas.

Una vez seleccionada la temperatura óptima, ha de buscarse el tiempo óptimo, adecuado de solubilización, que es dependiente del tipo de producto, aleación, proceso de fabricación de la pieza y espesor de la misma.

2. Temple. Una vez llevada a cabo la solubilización, la aleación tiene que ser sometida a un descenso brusco de la temperatura para que la solución sólida quede sobresaturada a temperatura ambiente.

La inmersión de la pieza en un fluido, que proporcione la velocidad de temple adecuada, tiene como finalidad conseguir que las características sean máximas tras la maduración, lo que implica que la concentración de la solución sólida tras el temple sea la misma que a la temperatura de solubilización.

El objetivo de someter a la pieza a un enfriamiento no es sólo tratar de retener los átomos de soluto en solución sólida, sino tratar también de mantener un cierto número de vacantes en la red que favorezcan la difusión a baja temperatura que es necesaria para la formación de los precipitados.

3. Maduración. En este punto la pieza se encuentra sobresaturada y, por tanto, hay cierta tendencia a que precipite el exceso de soluto. De esta precipitación dependen las propiedades mecánicas finales y lo hacen asociadas al tamaño, la dispersión y la morfología de los precipitados dispersados.

La maduración consiste en someter a las piezas a unas condiciones de temperatura y tiempo de manera que la solución sobresaturada dé lugar a una estructura de precipitados que proporcione las propiedades mecánicas deseadas.

En la Tabla 1.2 se muestra la designación y elementos de aleación de las series principales donde la serie 1000 corresponde al aluminio puro comercial, con un pequeño grado de impurezas que debe ser eliminado dependiendo de la aplicación y la serie 9000 está sin asignar.

En cuanto a las características de estas aleaciones para forja, a continuación se resumen las más interesantes así como sus principales aplicaciones, diferenciándose entre tratables y no tratables térmicamente.

Tabla 1.2. Designación y aleantes mayoritarios de las aleaciones de aluminio para forja.

Aleación	Elemento aleante mayoritario	Algunas características
1xxx	Aluminio puro (99.9%), sin aleantes	No tratable térmicamente
2xxx	Cobre	Tratable térmicamente
3xxx	Manganeso	No tratable térmicamente
4xxx	Silicio	Algunas aleaciones son tratables térmicamente y otras no, según contenido en Si y del resto de los aleantes
5xxx	Magnesio	No tratable térmicamente
6xxx	Magnesio y Silicio	Tratable térmicamente
7xxx	Cinc	Tratable térmicamente
8xxx	Otros elementos: Ni y Fe	Las características dependen del elemento mayoritario
9xxx	Sin asignar	

a. Aleaciones no tratables térmicamente

Aleaciones de la serie 1xxx. El aluminio puro al 99.00% tiene numerosas aplicaciones, especialmente en las industrias eléctrica y química. Estas aleaciones se caracterizan por su excelente resistencia a la corrosión, gran conductividad térmica y eléctrica, reducidas propiedades mecánicas y excelente mojabilidad. Algunos usos representativos del material son: equipos químicos, reflectores, intercambiadores de calor y conductores, hoja delgada para empaquetar y aplicaciones arquitectónicas. Una de las aplicaciones importantes del aluminio puro es como material de revestimiento, para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones tratables térmicamente o para mejorar las características de acabado de otras aleaciones no tratables térmicamente.

Aleaciones de la serie 3xxx. El manganeso es el principal elemento de aleación de este grupo. Estas aleaciones tienen una resistencia mecánica aproximadamente un 20% mayor a las anteriores como consecuencia del endurecimiento por solución sólida. El contenido de manganeso de estas aleaciones está limitado al 1.5%. Las aleaciones 3003, 3004 y 3105 se

emplean como aleaciones de uso general para aplicaciones de resistencia moderada que requieren buena maquinabilidad. Estas aplicaciones incluyen latas de bebida, utensilios de cocina, intercambiadores de calor, tanques de almacenamiento, toldos, muebles, señales de carretera, techados, revestimientos exterior y otras aplicaciones arquitectónicas.

Aleaciones de la serie 4xxx. El silicio es el elemento de aleación principal y puede añadirse hasta un 12% para reducir extraordinariamente el intervalo de solidificación sin provocar fragilidad. Por esta razón, el uso más importante de estas aleaciones aluminio-silicio es como alambres de soldadura y aleaciones de soldadura fuerte para unir piezas de aluminio. Estos materiales no se caracterizan, por tanto, con base a sus propiedades mecánicas. Como se ha descrito en la Tabla 1.2 normalmente no son tratables térmicamente; sin embargo, cuando se utilizan para unir aleaciones tratables térmicamente absorben algunos de los componentes de la aleación tratable térmicamente y responden al tratamiento térmico de forma limitada. Las aleaciones que contienen importantes cantidades de silicio adquieren un color de gris oscuro a carbón cuando se anodiza la superficie y por tanto, su principal aplicación es arquitectónica. La aleación 4032 es tratable térmicamente, tiene alta resistencia al desgaste y se utiliza para producir émbolos de motor forjados.

Aleaciones de la serie 5xxx. El magnesio es el principal elemento de aleación, junto con algo de manganeso, para producir una aleación con resistencia de moderada a elevada que puede trabajarse en frío o endurecerse por deformación. El magnesio es mucho más eficaz para endurecer y se puede adicionar en cantidades mayores. Estas aleaciones nacieron como "aleaciones marinas" de alta resistencia a los ambientes marinos de agua salada. Tienen usos arquitectónicos, ornamentales y en guarniciones decorativas, en la fabricación de latas, postes de alumbrado público, botes y barcos, tanques criogénicos, partes de grúas y estructuras de automóviles.

Aleaciones de la serie 8xxx. Comprende aleaciones de diversas composiciones, tanto tratables como no tratables térmicamente. Entre las primeras, la 8001 es una aleación de aluminio-níquel-hierro que se utiliza en aplicaciones relacionadas con la energía nuclear. Tiene buena resistencia a la corrosión en agua a alta temperatura y presiones presenta propiedades parecidas a la aleación 3003. La aleación aluminio-estaño-níquel-cobre 8280

se emplea en cojinetes; el estaño aporta las características antifricción en tanto que el níquel y el cobre contribuyen a endurecer el material. La aleación 8090 de aluminio-litio, tratable térmicamente, se está desarrollando para la industria aeroespacial.

b. Aleaciones tratables térmicamente

Aleaciones de la serie 2xxx. El cobre es el principal elemento aleante en estos materiales, junto con magnesio como aleante secundario en muchos de los casos. El endurecimiento por precipitación se descubrió en la aleación 2014. Estas aleaciones no tienen tan buena resistencia a corrosión como otras aleaciones y, en ciertas condiciones, pueden ser propensas a sufrir corrosión intergranular. Por consiguiente, en forma de chapa, estas aleaciones suelen ser revestidas con un aluminio de alta pureza o con una aleación de la serie 6xxx para darle una protección galvánica. Estas aleaciones se encuentran en piezas que requieren una alta resistencia específica. Se utilizan para fabricar ruedas de aviones y camiones, piezas de suspensión de camiones, fuselajes de aviones, forros de ala y piezas estructurales, así como en objetos que requieren cierta resistencia por debajo de 150°C. Salvo la aleación 2219, estos materiales tienen una soldabilidad limitada.

Aleaciones de la serie 6xxx. Estas aleaciones contienen silicio y magnesio, aproximadamente en la proporción que se requiere para formar el compuesto Mg_2Si , que precipita y endurece las aleaciones durante el tratamiento térmico. De resistencia media, pero no tan resistentes como las aleaciones de las series 2xxx o 7xxx, tienen buena conformabilidad, soldabilidad, maquinabilidad y resistencia a la corrosión. Se pueden conformar a diferentes perfiles cuando se les aplica un tratamiento T4, para después endurecerlas además mediante un tratamiento T6 después del conformado. Se utilizan en aplicaciones estructurales, marcos de bicicleta, equipos de transporte, barandas de puentes y estructuras soldadas.

Aleaciones 7xxx. Estas aleaciones contienen zinc, así como una cantidad pequeña de magnesio, con el fin de producir aleaciones de resistencia mecánica elevada. También se adicionan otros elementos como cobre y cromo, siempre en cantidades pequeñas. Se utilizan ligeramente endurecidas para brindar mejores combinaciones de resistencia mecánica,

resistencia a la corrosión y tenacidad a la fractura en estructuras de bastidor de aviones, equipos móviles y otras piezas sometidas a grandes esfuerzos.

1.3.2. Aleaciones para colada ^{82,83}

La designación de las aleaciones empleadas para colada es más compleja y más confusa que la designación de las aleaciones para forja. Esto es así debido a que los cambios más importantes en el sistema de designación de aleaciones para colada se han realizado muy recientemente, y muchas de las piezas que ya estén servicio y consolidadas con una antigüedad de varios años, puede que aún estén designadas con la nomenclatura anterior.

Para la designación de estas aleaciones se utilizan cuatro dígitos, con un punto que separa el tercero del cuarto y una letra precediendo a los números que indica las posibles variaciones. Los tres primeros dígitos indican la aleación y el cuarto el producto.

- El primer dígito identifica el aleante principal, basado en la lista de familias que se recogen en la Tabla 1.3.
- El segundo y el tercer dígito identifican el aleante específico de la aleación, excepto para el caso de la serie 1xx.x, en el que no tienen especial significado.
- El último dígito indica la forma del producto, y las letras que se colocan como prefijo, tales como A o B designan las variaciones en la composición de la aleación.

Tabla 1.3. Designación y aleantes mayoritarios de las aleaciones de aluminio para colada.

Aleación	Elemento aleante mayoritario
1xx.x	Sin aleantes
2xx.x	Cobre
3xx.x	Silicio y cobre y/o Magnesio
4xx.x	Silicio
5xx.x	Magnesio
6xx.x	No se utiliza
7xx.x	Cinc
8xx.x	Estaño
9xx.x	Otros elementos

Comercialmente se emplean tres tipos básicos de tratamientos térmicos para este tipo de aleaciones descritos por las letras F, O y T.

- *F, como se fabricó*

Esta designación se emplea para productos que se fabrican mediante cualquier proceso de colada. Los productos están tal y como se extraen del molde, sin ningún tipo de tratamiento posterior ya sea térmico o mecánico.

- *O, recocido*

Se utiliza para las aleaciones de colada que han sido sometidas a un proceso de recocido (por ejemplo estabilización a alta temperatura o un tratamiento de recristalización) suficiente para eliminar los defectos de los ciclos térmicos que sufre la aleación durante la colada y el proceso enfriamiento, así como de los tratamientos térmicos. En colada los tratamientos térmicos se emplean para aumentar la ductilidad y para mejorar la estabilidad dimensional.

- *T, tratables térmicamente para producir otros resultados distintos de O y F*

Esta nomenclatura se emplea para todas aquellas aleaciones que han sido sometidas a tratamientos térmicos seguidos del temple adecuado, así como procesos de envejecimiento natural o artificial.

1.4. Aplicaciones de las aleaciones de aluminio

1.4.1. Según el tipo de aleación

Las características del aluminio lo hacen un material idóneo para su aplicación en una gran variedad de campos. Entre estas características cabe destacar su ligereza y resistencia específica, su conformabilidad, su resistencia a corrosión así como la posibilidad de obtener piezas que posteriormente puedan ser soldadas, donde además destacan su creciente fiabilidad y el ahorro en el mantenimiento y conservación.

Según sean aleaciones para forja o colada en el mercado se encuentran diferentes tipos de aplicaciones:

a. Aleaciones para forja ⁸⁴⁻⁸⁹

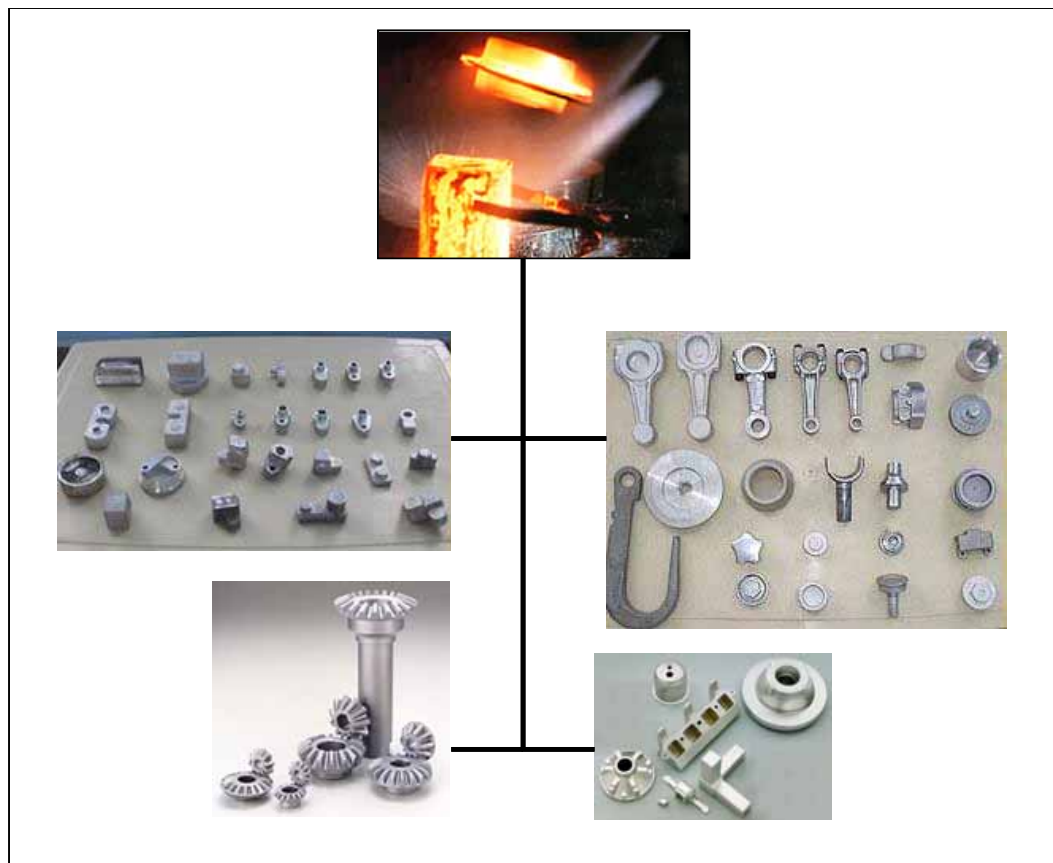


Figura 1.10. Piezas obtenidas a partir de aleaciones de aluminio para forja.

En la Figura 1.10 se muestra una imagen del proceso de forja de una pieza de aluminio así como ejemplos del tipo piezas obtenidas a partir de aleaciones de aluminio para forja. En ella destacan varios tipos de bielas,

engranajes cónicos de un diferencial, varios tipos de bancadas de ejes de transmisión así como piezas de una bomba de inyección.

b. Aleaciones para colada ⁹⁰⁻⁹³

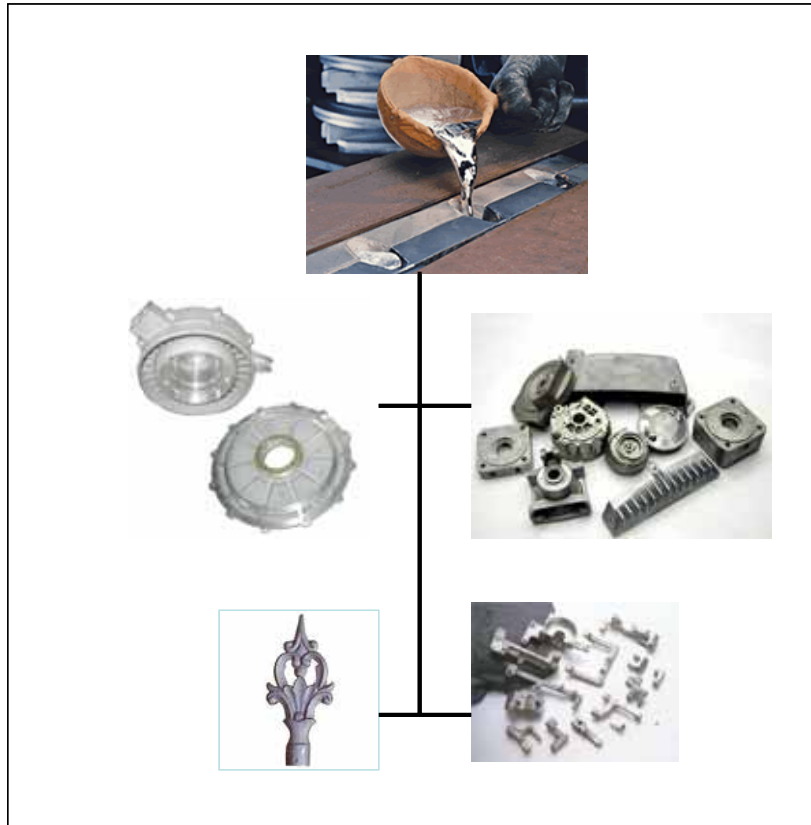


Figura 1.11. Piezas obtenidas mediante moldeo de aleaciones de aluminio.

En la Figura 1.11 aparece una imagen del proceso de colada manual y algunos ejemplos de piezas obtenidas por colada así como de piezas obtenidas a partir de aleaciones de aluminio para colada aunque su proceso de fabricación no sea éste.

En el caso de la colada, lo más novedoso es la obtención de utensilios de cocina, así como de elementos decorativos y de piezas de empleadas en el sector de automóvil.

1.4.2. Según el área de aplicación

Otro criterio para clasificar las aplicaciones de las aleaciones de aluminio es según el sector donde se empleen. Entre ellos, se distinguen principalmente tres grandes ámbitos o sectores:

a. Sector de la automoción ⁹⁴⁻¹⁰¹

La industria del automóvil trabaja en la actualidad fuertemente presionada por la sociedad y las normativas gubernamentales, buscando satisfacer demandas que surgen de una preocupación medioambiental creciente que les obliga a afrontar nuevos retos como son la producción de coches más fáciles de reciclar, con menores emisiones de gases al medioambiente sin perjuicio de valores como seguridad y confort. Todo esto, además, en el marco de una competitividad creciente para mantener la producción y los costes. Un factor clave dentro de esta carrera es el peso de los vehículos. Por cada 100 kg de reducción de peso se produce un ahorro de 0.6 l /100 km en el consumo de combustible, reduciéndose proporcionalmente las emisiones de CO₂ a la atmósfera a un 20%. Y es que, aunque el acero es el material favorito de la mayoría de los fabricantes de coches, en los últimos años las regulaciones y normativas en consumo energético y de combustibles así como el reciclado están cambiando, intensificando sus directrices hacia la reducción de peso. El aluminio ofrece por ello la solución ingenieril ideal; su densidad, un tercio de la del acero y mucho menor que la de las aleaciones de cobre, permite llegar a reducciones de peso de hasta 300 kg en un coche familiar medio (1400 kg) lo que representa un ahorro aproximado del 20% del peso total del vehículo sin sacrificar otras demandas como seguridad y confort ya que satisface los requerimientos en rigidez y torsión de la industria automovilística. Su capacidad de absorción de energía es muy elevada, lo que garantiza la seguridad en el caso de colisión. Y es en este aspecto donde el aluminio juega un papel clave.

Como resultado de esto, un coche europeo contiene aproximadamente 65 kg de aluminio en componentes como piezas de transmisión, bloque de motor, las cabezas de los cilindros, ruedas, etc. Los fabricantes de coches y componentes están uniendo sus esfuerzos con el objetivo común de ir sustituyendo tanto componentes estructurales como de conseguir un coche entero de aluminio.

Como se acaba de comentar, son numerosos los vehículos, tanto coches como motocicletas, que incorporan en su estructura aleaciones de aluminio. Entre los más destacados están el Mazda Acura NSX, los modelos A4 y A8 fabricados por Audi, el Ferrari Modena, Hummer H1, BMW Z8, y Mercedes e-class, que se caracterizan por integrar en su chasis aleaciones de aluminio,

consiguiendo así la disminución del peso total del vehículo, entre otras ventajas. Con respecto a las motos, de entre las que incluyen aluminio en su estructura, destacan la Harley Davidson VRSCA V rod y Yamaha Road Star Warrior. En la Figura 1.12 se muestran algunos de estos vehículos.



Figura 1.12. (a) Mazda Acura NSX, (b) Audi A4, (c) Ferrari Modena, (d) Mercedes e-class, (e) Hummer H1, (f) BMW Z8, (g) Harley Davidson VRSCA V rod y (h) Yamaha Road Star Warrior.

b. Sector aeroespacial ¹⁰²⁻¹⁰⁵

En el sector aeroespacial son numerosas sus aplicaciones debido a la combinación de excelentes propiedades, ya que su baja densidad implica una elevada resistencia específica.

Son muchos los aviones y naves diseñadas para la exploración espacial que incorporan en sus estructuras aleaciones de aluminio o materiales compuestos base aluminio. En la Figura 1.13 se muestran dos ejemplos de aeronaves que incorporan en su estructura aleaciones de aluminio, que son el Boeing 787 y A380 fabricados por Airbus.



Figura 1.13. (a) Boeing 787 y (b) A380.

c. Sector de la construcción ^{106,107}

Son diversos los edificios en los que se pueden encontrar estructuras de aluminio, demostrando así que la utilidad de este tipo de materiales no se ciñe a las ya conocidas industrias automovilística y aeroespacial. Entre ellos destacan el edificio Cambier Park Car Shell en Naples, Florida (Estados Unidos), el museo Guinness de los Records, situado en Orlando (Estados Unidos) y el arco móvil que se utilizó como fondo de escenario para la inauguración en los Juegos Olímpicos de Invierno en Sun Lake City, que ahora se encuentra en el Liberty Science Centre en New Jersey (Estados Unidos).

En la Figura 1.14 se muestran los edificios que destacan por incluir en su diseño novedosas estructuras basadas en aleaciones de aluminio.

d. Otros sectores ¹⁰⁸⁻¹¹⁰

La aplicación de productos fabricados con aleaciones de aluminio se extiende más allá de estos usos más generales.

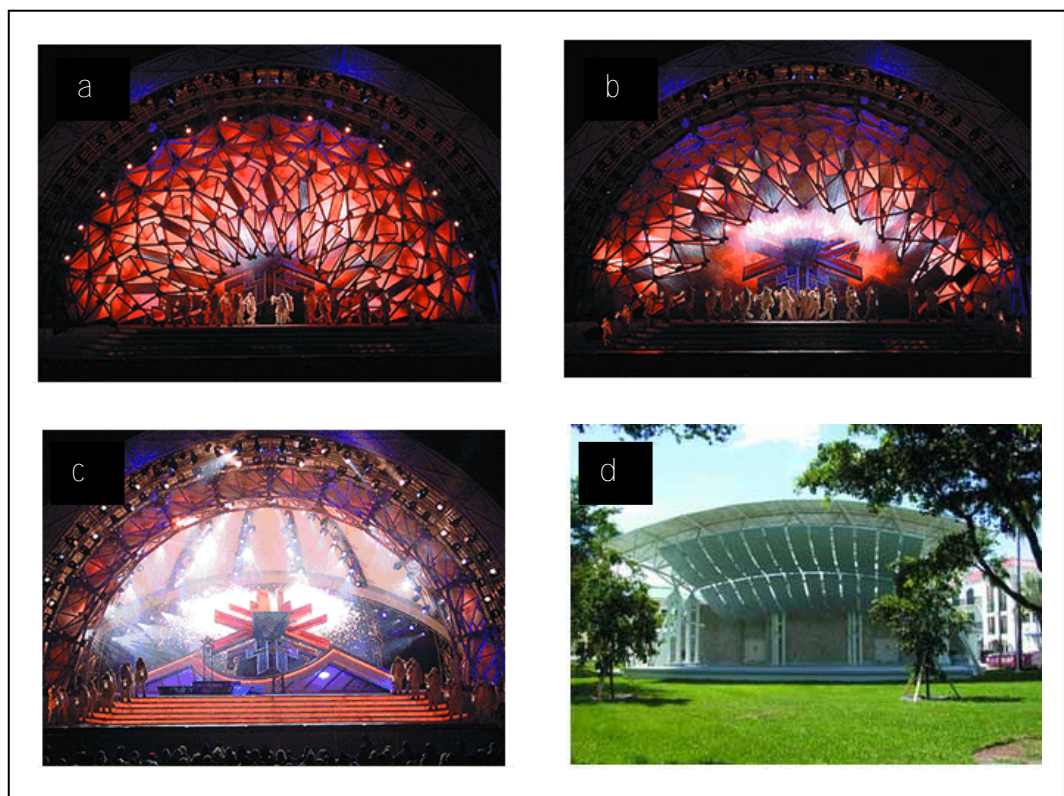




Figura 1.14. (a), (b) y (c) Movimiento del arco empleado para la inauguración de los Juegos Olímpicos de Invierno en Sun Lake City, (d) Cambier Park Band Shell (Florida), (e) Museo Guinness de los Records (Orlando), (f) Medical College of Georgia Children's Medical Center (Georgia) y (g) Boulder Library (Colorado) ¹⁰⁶.

Por ejemplo y tal y como se muestra en la Figura 1.15, el aluminio se emplea en productos de uso cotidiano, como son los blister de medicamentos, utensilios de cocina, latas y envases, etc.



Figura 1.15. Diversos productos de uso cotidiano fabricados a partir de aleaciones de aluminio.

1.5. La Pulvimetalurgia. Etapas del proceso¹¹¹⁻¹²¹

La Pulvimetalurgia (PM) es el nombre asignado al proceso de fabricación de componentes a partir de polvo de metal. Mediante la consolidación, generalmente por presión, de mezclas de polvo metálico y la posterior aplicación de calor, a una temperatura inferior al punto de fusión del componente principal, es posible obtener piezas y componentes de alta calidad en una gran variedad de formas a un coste relativamente bajo¹²¹⁻¹³⁰.

Las principales ventajas del proceso pulvimetalúrgico frente a las técnicas metalúrgicas convencionales son las siguientes:

- Posibilidad de producir piezas exactas a gran escala y con gran versatilidad de formas. Esta técnica permite tolerancias muy estrechas en componentes de formas complicadas.
- Posibilidad de obtener materiales con propiedades mejoradas.
- Posibilidad de obtener piezas muy homogéneas ya que la composición del polvo es homogénea y por tanto la pieza también, al evitar la segregación derivada de los procesos de solidificación.
- Ahorro energético.
- Ahorro de materias primas

El proceso pulvimetalúrgico^{131,132,133} se divide en las siguientes etapas:

1.5.1. Obtención del polvo

La selección del proceso de fabricación del polvo generalmente depende de una serie de factores como el coste, las reacciones implicadas y las características que se requieren del mismo.

Las categorías principales para la fabricación del polvo se basan en la cominución mecánica, reacciones químicas, deposición electrolítica, atomización a partir de un líquido y condensación a partir de vapor. La clasificación de las técnicas más significativas de fabricación de polvo es la siguiente:

- Técnicas Mecánicas
 - Mecanizado
 - Molienda
 - Molienda de alta energía y aleación mecánica

- Otras técnicas de impacto
- Técnicas Electrolíticas
- Técnicas Químicas
 - Descomposición de un sólido mediante un gas
 - Descomposición térmica
 - Precipitación partiendo de un líquido
 - Precipitación partiendo de un gas
 - Síntesis reactiva sólido-sólido
- Técnicas basadas en la atomización¹³⁴
 - Atomización en gas
 - Atomización en agua u otros líquidos
 - Atomización centrífuga
 - Atomización por plasma
- Técnicas basadas en la evaporación
- Técnicas especiales para la obtención de nanopartículas

El hecho de conocer cómo se ha fabricado el polvo da idea de cual es su tamaño, su forma, así como el grado de pureza o contaminación, características muy importantes a la hora de la obtención del producto final.

De entre todos los métodos de producción del polvo, el más común es la atomización. La mayoría del polvo empleado industrialmente en la fabricación de componentes ha sido obtenido por atomización en agua o gas.

1.5.2. Caracterización del polvo

La densidad final de la pieza se ve afectada no sólo por el método de procesado, sino también por las características del polvo. El polvo se caracteriza por:

- Tamaño y distribución de tamaños de las partículas que lo componen
- Forma de las partículas
- Área superficial
- Fricción entre partículas
- Velocidad de flujo y empaquetamiento
- Estructura interna
- Composición química, contaminación y homogeneidad de las partículas

La atomización es una técnica que se basa principalmente en la fragmentación de un líquido en gotas finas, por lo que, en principio, cualquier metal en estado líquido se puede atomizar. Consiste esencialmente en la desintegración en partículas finas, de un chorro de metal líquido sobre el cual incide otro fluido que constituye el medio de atomización. Dentro de esta categoría se consideran dos tipos fundamentales de atomización que dependen del tipo de fluido empleado: atomización con agua y atomización con gas. En la atomización con gas la desintegración es producida por fenómenos aerodinámicos del medio de atomización, generalmente nitrógeno, argón o aire, a velocidad subsónica o supersónica, de gas. Es uno de los procesos más empleados en la producción de superaleaciones, titanio y otros polvos metálicos muy reactivos y generalmente se obtienen partículas con formas redondeadas o esféricas.

La atomización por agua o gas es la tecnología predominante para la atomización de polvo y cuenta con más del 95% de la capacidad de atomización mundial. La productividad de polvos atomizados por gases inertes es mucho menor que la de atomización con agua debido a su coste. La atomización con aire de polvos de aluminio, bronce, cobre y zinc supera las 250.000 toneladas por año mientras que la capacidad mundial de producción de polvos con gas inerte es menor a 40.000 toneladas por año, pero actualmente está en incremento¹³⁵.

1.5.3. Mezcla del polvo¹³⁶

El siguiente paso en el proceso pulvimetalúrgico consiste en la preparación y acondicionamiento del polvo antes de pasar a la etapa de compactación. En esta etapa se mezcla el polvo en las proporciones finales de la composición deseada y se trata de obtener la mayor homogeneidad posible para evitar así problemas de segregación y aglomeración que pueden aparecer debido a la distinta naturaleza, tamaño, distribución granulométrica y morfología del polvo de partida.

En esta etapa también se añaden los aditivos que tienen la finalidad de mejorar el proceso pulvimetalúrgico. El uso de lubricantes facilita el movimiento de las partículas bajo la acción de fuerzas externas reduciendo la fricción de entre éstas y las paredes de la matriz durante la compactación, como se comenta a continuación.

1.5.4. Compactación¹³⁷

Una vez obtenida la mezcla de polvo, ésta se consolida a través de distintas técnicas hasta transformar el polvo en una pieza, denominada compacto en verde y con las propiedades mecánicas suficientes para ser manipulada, hasta su sinterización¹³⁸. Con la compactación se pretende obtener una pieza con la forma final y, en la medida de lo posible, las dimensiones finales deseadas, teniendo en cuenta las variaciones dimensionales que ocurran durante la sinterización.

Mediante la aplicación de presión las partículas de polvo se deforman elástica y plásticamente estableciendo uniones mecánicas. La densidad del compacto en verde y sus propiedades vienen determinadas en gran medida por la presión de compactación. Aunque a mayores presiones se producen mayores deformaciones plásticas, y por tanto mayores densidades, la mayoría de los metales endurecen por deformación, por lo que se hace difícil mejorar la densificación incrementando la presión de compactación. Por lo general los metales blandos son más deformables por lo que es preferible emplear metales puros en lugar de aleaciones o polvos previamente deformados procedentes de la aleación mecánica.

En cuanto a los métodos de compactación, los más empleados son la compactación uniaxial (en frío) y la compactación isostática (en frío o en caliente). A continuación se van a comentar ciertos aspectos de la compactación uniaxial debido a su relevancia en este estudio.

Al uso de un punzón simple para aplicar presión durante la etapa de compactación se denomina compactación uniaxial de simple efecto. Este método no aplica la presión de manera uniforme, creando zonas con diferentes valores de densidad dentro del cuerpo del compacto en verde. La compactación de doble efecto aplica la presión en ambos sentidos, con dos punzones, superior e inferior con lo que el resultado es una densidad en verde más uniforme.

En cuanto a los valores de densidad obtenidos tras la compactación, ésta varía de forma logarítmica con la presión de compactación. La presión de compactación varía dependiendo del sistema. Por ejemplo, el polvo de hierro compactado a 600 MPa presenta una densidad en verde del 90% con respecto a la teórica, mientras que se necesitan solo 165 MPa para obtener el mismo 90% con polvo de aluminio.

La variación que puede sufrir la densidad en verde está influenciada, asimismo, por la adición de lubricantes y binders al polvo. Los lubricantes se emplean para reducir la fricción con las paredes de la matriz y promover una

densidad en verde más uniforme. Estos se aplican a las paredes de la matriz o se incorporan a la mezcla de polvo. La lubricación de las paredes de la matriz, pese a dar buenos resultados a la hora de la extracción del material, presenta el inconveniente de reducir la productividad, por lo que su uso no está muy extendido. La lubricación interna o en mezcla disminuye la densidad en verde ya que reduce la soldadura en frío durante la compactación, además de presentar menor densidad que el polvo que se pretende compactar.

Los lubricantes internos tienen que ser eliminados antes de que comience la etapa de sinterización. Por ello, los ciclos de sinterización incorporan una etapa de eliminación del lubricante. Esta extracción tiene lugar porque se produce una vaporización del lubricante o una reacción química con el gas de la atmósfera de sinterización. Generalmente, para la etapa de eliminación del lubricante y la etapa de sinterización, se emplea el mismo gas. Al eliminar el lubricante aparece un tipo de porosidad cuyo tamaño es el que presentaban las partículas de lubricante. Sin embargo, el efecto del tamaño de partícula no es importante. La incorporación del lubricante a la mezcla de polvo es la práctica habitual.

Como lubricantes internos se emplean una gran variedad de compuestos. Los estearatos de aluminio, calcio, litio, magnesio, cinc y plomo son los más utilizados en cantidades que van del 0.5 al 1.5% en peso. Compuestos orgánicos como el ácido benzoico, caproico, oleico y esteárico, y la cera parafina también se emplean con bastante frecuencia. Los más comunes, utilizados tanto a escala industrial como de laboratorio, son el Acrawax C (Etilen bis-esteramida), Microwax, Nopcowax y el estearato de cinc, que es el que concretamente se ha empleado en este estudio.

1.5.5. Sinterización ¹³⁹⁻¹⁴¹

La sinterización es la etapa más importante en la producción de una pieza por vía pulvimetalúrgica. Consiste básicamente en el tratamiento térmico a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del constituyente principal (con o sin aplicación conjunta de presión), a una pieza porosa, como es el compacto en verde, a fin de que las partículas se aglomeren o unan químicamente formando un cuerpo compacto y coherente.

En la Figura 1.16 se muestra un esquema genérico la etapa de sinterización. La difusión logra que el polvo, que tras la etapa de compactación se mantiene unido gracias a uniones de tipo mecánico, se consolide como un sólido compacto.

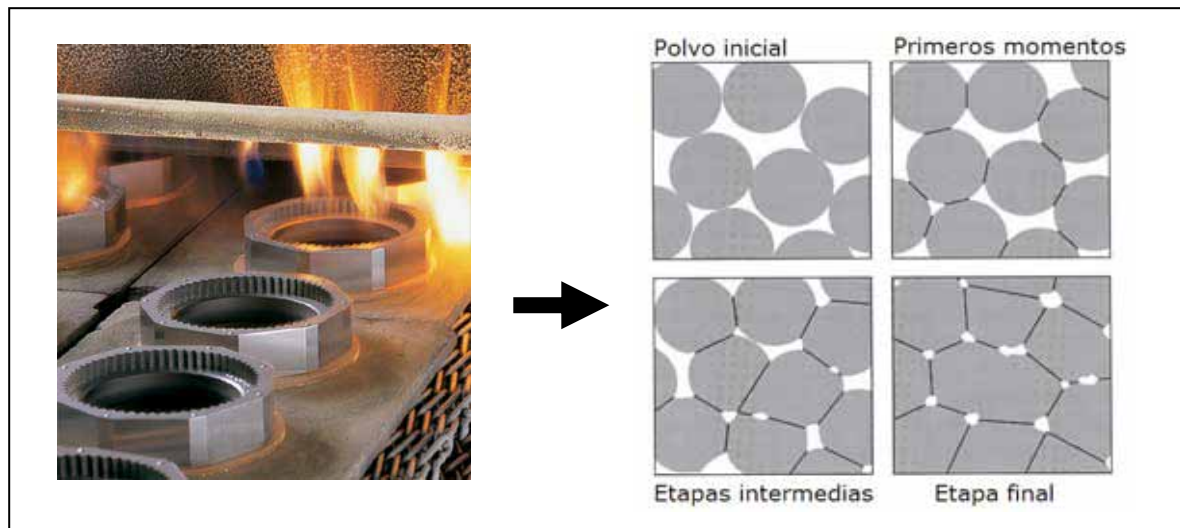


Figura 1.16. Esquema del proceso de sinterización.

La reducción de la energía libre del sistema (ΔG_T) es la fuerza motriz que posibilita el avance de la sinterización. La energía libre del sistema es la suma de una serie de energías, que afectan a diferentes aspectos del compacto:

$$\Delta G_T = \Delta G_v + \Delta G_L + \Delta G_s \quad \text{Ec. 1.2}$$

Donde ΔG_T , es la energía libre total del sistema, ΔG_v es la energía libre asociada al volumen, ΔG_L es la energía libre asociada a los límites de grano y ΔG_s es la energía asociada a la superficie de las partículas. En concreto, ΔG_s disminuye a medida que el área superficial disminuye por crecimiento del grano, situación que se expresa como:

$$\Delta G_s = \gamma_s \Delta A_s \quad \text{Ec. 1.3}$$

Donde γ_s es la energía superficial y ΔA_s representa el cambio en el área superficial. De esta forma, cuando aumenta ΔG_s aumenta la fuerza que favorece el avance de la sinterización. Por ello, partículas de tamaño pequeño son las que dan lugar a fuerzas que afectan de forma favorable al avance de la sinterización.

A continuación se van a describir brevemente los distintos procesos de sinterización sin aplicación de presión, que se clasifican según el esquema que se muestra en la Figura 1.17.

a. Sinterización en estado sólido

Las principales teorías sobre la sinterización en estado sólido están bien desarrolladas hoy día y son objeto de continuas revisiones, artículos de investigación y libros. Este tipo de sinterización se describirá de manera

breve y sólo en términos de densificación y de transporte de masa, sin profundizar en mecanismos cinéticos y otras especificaciones.

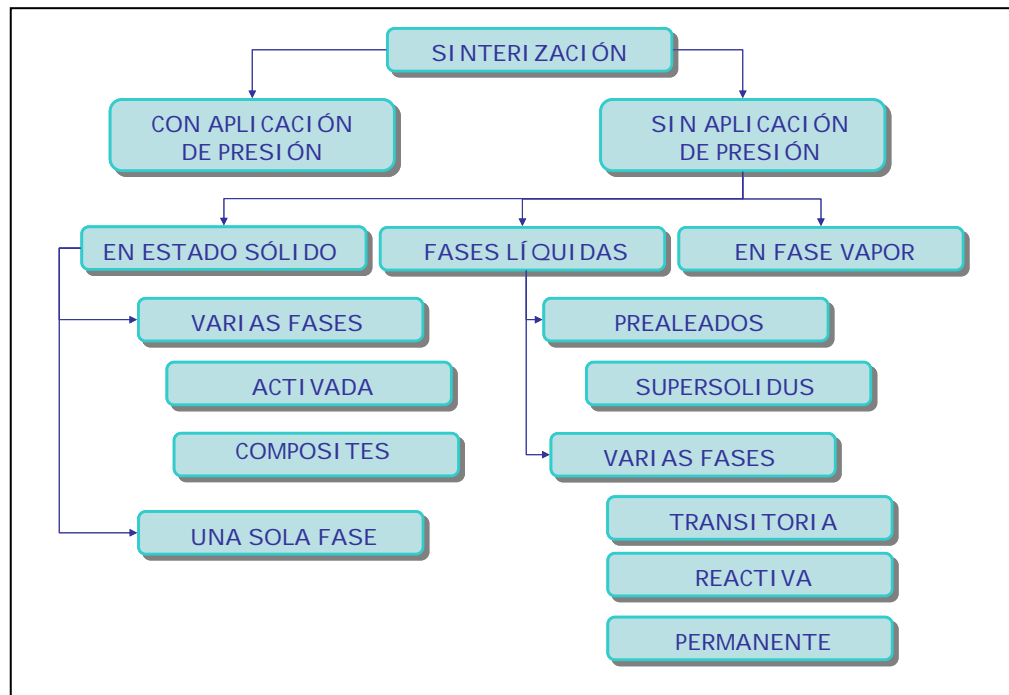


Figura 1.17. Clasificación de los distintos tipos de sinterización¹⁴².

La sinterización en estado sólido se desarrolla en tres etapas. La primera de ellas, conocida como etapa de crecimiento de cuellos, se caracteriza por el crecimiento de los puntos de contacto entre las partículas de polvo. En esta etapa, el crecimiento de los mismos no es muy pronunciado, de modo que cuellos vecinos pueden crecer de manera independiente. Asimismo, tiene lugar también una pequeña parte del proceso de densificación que se desarrolla completamente en la segunda etapa.

La segunda etapa o intermedia es aquella en la que quedan también definidas las propiedades finales del compacto sinterizado. Los principales procesos que tienen lugar en este punto son el redondeamiento de los poros, la densificación y el crecimiento de grano¹⁴².

La fuerza motriz de esta etapa es la eliminación de la energía superficial remanente ya que la curvatura de las partículas se ha reducido antes de esta etapa intermedia. Ahora, el crecimiento de los cuellos, que era proceso prioritario de la primera etapa, pierde importancia y comienza a cobrar importancia la estructura de los poros que los rodean.

La última etapa del proceso es una etapa más lenta comparada con las dos anteriores. Se suceden principalmente procesos de engrosamiento de los granos que disminuyen la velocidad de densificación.

Los mecanismos de transporte de masa que tienen lugar durante la sinterización en estado sólido y su relación con la densificación se muestran en la Tabla 1.4.

De entre todos estos mecanismos de transporte de masa, los mecanismos que se pueden citar como más importantes son la difusión a través de la superficie, los fenómenos de evaporación y condensación, y los procesos de difusión tanto a través de los límites de grano como a través de la red ¹⁴².

Tabla 1.4. Mecanismos de transporte de masa que tienen lugar durante la sinterización en estado sólido y su efecto sobre la densificación¹⁴².

Mecanismo	Densificación
Difusión a través de la superficie	No
Evaporación-Condensación	No
Difusión a través de los límites de grano	Si
Difusión a través de la red (en volumen)	Si
Flujo viscoso	Si
Flujo debido a la deformación plástica	Si

La difusión a través de la superficie de las partículas da lugar a un alisamiento de la superficie de las mismas, a la unión de las partículas y al redondeamiento de los poros, pero no origina una contracción en volumen.

La difusión tanto a través de los límites de grano como a través de la red cristalina da lugar al crecimiento de los cuellos y a una contracción del volumen total del sistema.

Por otro lado, en los sistemas que presenten una alta presión de vapor se producen los fenómenos antes citados debido a los procesos de evaporación y condensación.

b. Sinterización con fases líquidas¹⁴³⁻¹⁵⁸

En el caso concreto de la sinterización de piezas de aluminio, la sinterización en estado sólido es difícil de obtener de manera satisfactoria debido a la presencia de la capa de óxido de aluminio que recubre inevitablemente las

partículas de polvo. Esta capa de óxido no permite el contacto real entre las partículas e impide obtener piezas con densidades totales.

Para solucionar este problema, la sinterización del aluminio y sus aleaciones se realiza con el empleo de fases líquidas, que pueden formarse por la adición de algún elemento aleante de bajo punto de fusión o a partir de la fusión de algún componente eutéctico. Estos constituyentes líquidos migran a lo largo de los bordes de las partículas, penetran la capa de óxido de aluminio, que se ha fragmentado parcialmente durante la compactación, y difunden dentro de las partículas de polvo. Mientras las partículas se desplazan rellenando los huecos dejados por esta fase líquida, se reduce la porosidad de la pieza.

Todos los tipos de sinterización con fase líquida se corresponden con un modelo clásico que se compone de tres etapas que se solapan, tal y como se muestra en la Figura 1.18.

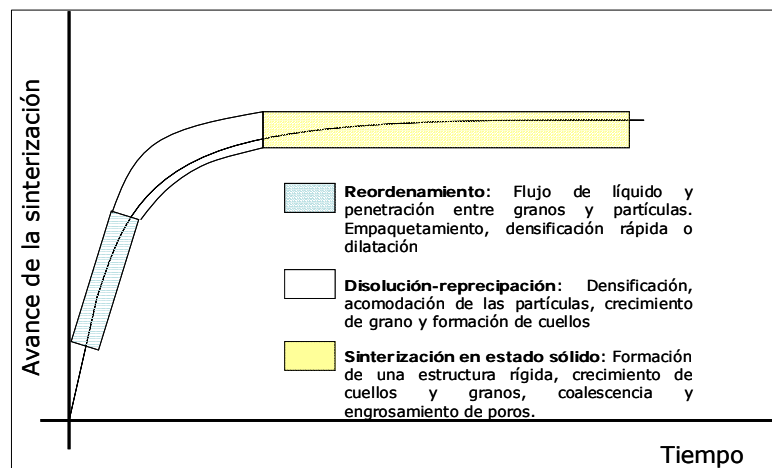


Figura 1.18. Etapas del modelo clásico de sinterización con fase líquida¹⁴².

En la Figura 1.19 se esquematiza el proceso de sinterización con fase líquida. Las partículas claras constituyen el componente base o principal y las partículas oscuras representan el componente de bajo punto de fusión o el que reaccionará con el componente base para generar el líquido.

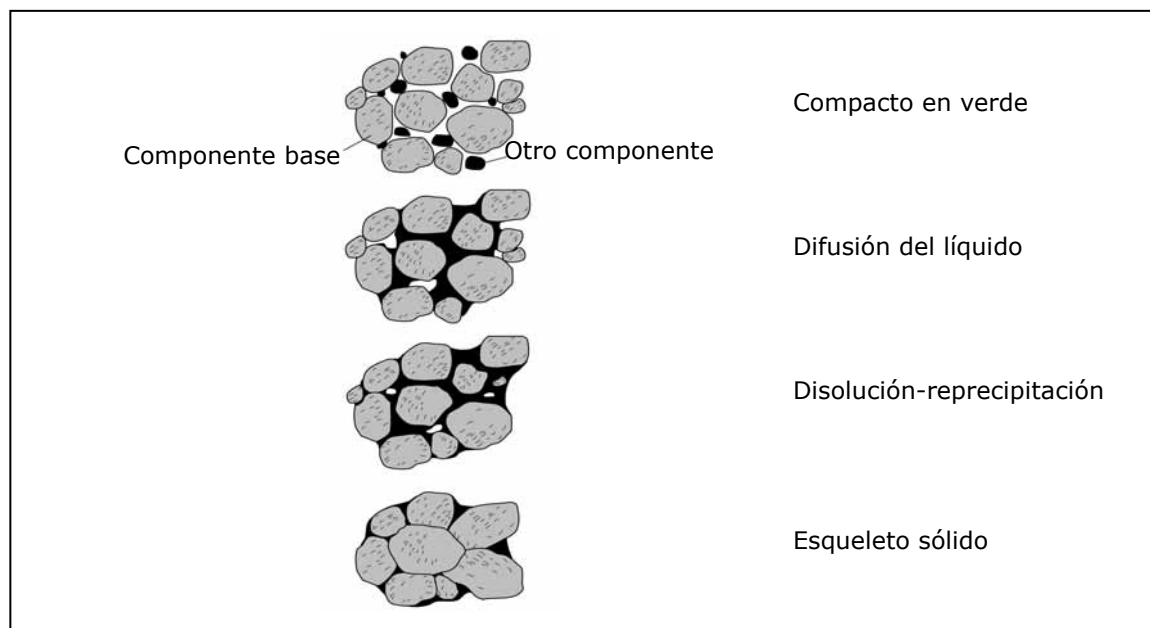


Figura 1.19. Etapas de la sinterización con fase líquida.

A continuación se describen las principales etapas del proceso.

a. Etapa inicial: Solubilización y reordenamiento ¹⁵⁹⁻¹⁶³

Inicialmente, al calentarse el polvo a la temperatura de sinterización, se forma la fase líquida, bien por fusión de un elemento adicionado de bajo punto de fusión o por fusión de un eutéctico, lo cual se traduce en cambios microestructurales debido a la aparición del líquido.

Los procesos que tienen lugar durante esta primera etapa son una rápida contracción debido al reordenamiento de las partículas, seguido de una expansión debido a la difusión del líquido a través de los límites de grano, disolución de las irregularidades de las superficies de las partículas y formación de nuevos contactos entre partículas.

Durante esta etapa, las partículas están en suspensión en el líquido y se deslizan unas sobre otras propiciándose su reordenación, ya que los poros forman una red de canales de diámetro muy fino que, en presencia del líquido, se comportan como capilares. Si la fase líquida formada moja bien, entonces fluye hacia los poros más pequeños, es decir, hacia los capilares de menor radio. Si la densidad inicial es baja, la densificación por reordenamiento es mayor.

Por un lado, las áreas de contacto entre las partículas son más reducidas, lo cual disminuye la fricción entre ellas y se facilita la movilidad. Por otro, existen más huecos disponibles donde reacomodar las partículas. Esto es equivalente a afirmar que la porosidad disminuye con la viscosidad del compacto. A medida que las partículas van acomodándose se incrementa la viscosidad del compacto, por lo que la velocidad de densificación decrece continuamente. No quiere decir, sin embargo, que en un sistema dado partiendo de densidades en verde más bajas se alcancen mayores densidades finales por reordenamiento (normalmente sucede lo contrario), sino que se consigue un mayor incremento de densidad durante esta etapa. La cantidad de líquido formada es un factor muy importante¹⁶⁴. Se puede pensar que al aumentar el contenido en líquido se favorece la sinterización, ya que la fuerza necesaria para mover las partículas es menor. Sin embargo, un exceso de fase líquida podría llegar a distorsionar de manera inadmisible la forma del compacto. De ahí que en muchos sistemas reales el contenido en fase líquida se mantenga por debajo del 20%.

Durante el reordenamiento tienen lugar dos etapas secundarias, denominadas reordenamiento primario y secundario. Durante el reordenamiento primario, y en el caso en el que la fase líquida provenga de la fusión de un segundo componente, se forma líquido allí donde se encuentra este segundo componente. A continuación, este líquido moja a las partículas vecinas y aproxima unas a otras formando un aglomerado con un empaquetamiento más compacto. En este momento, el líquido es capaz de penetrar a través de los bordes de grano de las partículas provocando su desintegración (Fig. 1.20). A partir de este momento, tiene lugar un reordenamiento secundario de los granos previamente fragmentados¹⁶⁵.

b. Disolución-reprecipitación^{166,167}

Esta segunda etapa tiene lugar en sistemas donde el sólido tiene al menos una mínima solubilidad en el líquido, y se produce una disolución de determinadas zonas para precipitar en otras. Este proceso consta de tres etapas: disolución de la fase sólida, transporte de los átomos por difusión a través de la fase líquida y precipitación en otras zonas sólidas.

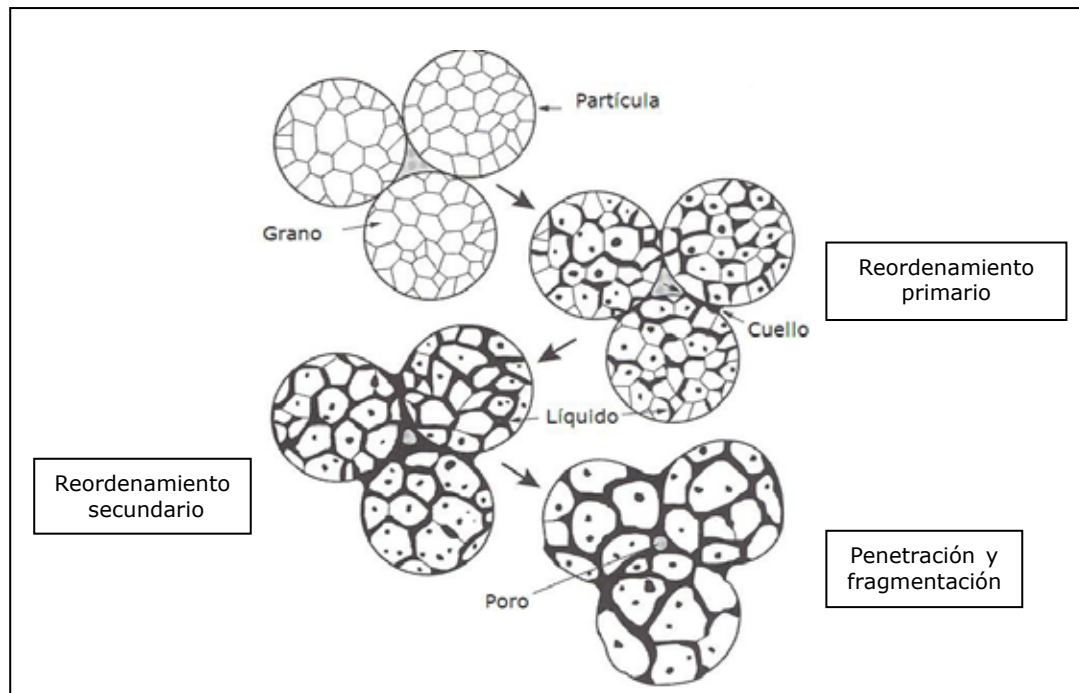


Figura 1.20. Reordenamiento primario y secundario durante la sinterización con fase líquida¹⁶⁵.

Se disuelven las partículas de tamaño inferior a la media y las zonas de contacto entre partículas, mientras que la precipitación tiene lugar en las partículas mayores que crecen adquiriendo una forma más redondeada. La velocidad de densificación depende de la velocidad de la transferencia de masa al líquido.

Los cambios microestructurales, como el engrosamiento de las partículas y la desaparición de partículas de tamaño pequeño disminuyen la energía total de sistema mediante la eliminación de superficie, lo que constituye la fuerza motriz del proceso de sinterización, la disminución de la energía del sistema^{168,169}.

La disolución-reprecipitación contribuye no sólo al engrosamiento de las partículas, sino también a la densificación ya que la alteración de la forma de las partículas conduce además a empaquetamientos más ajustados y a la eliminación de poros.

c. Coalescencia ¹⁵⁹⁻¹⁷⁴

En esta última etapa la microestructura se aproxima a la configuración de mínima energía sólido-líquido. La forma de los granos y del líquido dependerá de las energías superficiales y del volumen de la fracción líquida. La última fase de la sinterización con fase líquida equivale a una sinterización en fase sólida convencional. La coalescencia de las partículas sólidas se produce gracias a la difusión en estado sólido.

La microestructura típica de un compacto en este caso está formada por un conjunto de granos unidos entre sí formando un esqueleto rígido que limita la densificación (siendo ésta menor que en la segunda fase), una fase líquida continua y un conjunto de poros aislados. Los poros residuales pueden crecer debido a la oclusión de gases y provocar un ligero hinchamiento. En general, las propiedades de la mayoría de los materiales obtenidos se degradan con etapas finales prolongadas, por lo que se debe controlar el tiempo total de sinterización.

Variables cinéticas y termodinámicas ^{139,140,143,175,176,177}

El éxito de la sinterización con fase líquida ya sea permanente, transitoria o en estado supersolidus (sus diferencias se comentaran en apartados posteriores) depende de la capacidad de controlar la fase líquida. La fase líquida está definida principalmente por tres variables que controlan el volumen del líquido, el tiempo que el líquido está presente y la velocidad con la que el líquido difunde a través del sistema. Estas variables son:

1. Solubilidad y relación de difusión entre fases
2. Energías interfaciales entre las diferentes fases
3. Capacidad del líquido para difundir y mojar a las partículas

Comprender los fenómenos cinéticos y termodinámicos del sistema permite controlar estas variables del proceso.

Las principales relaciones de solubilidad implicadas en la sinterización son la solubilidad del líquido en el sólido y viceversa, dando lugar a tres tipos de sinterización con fase líquida:

- Sinterización con fase líquida permanente, que tiene lugar cuando en el sistema el sólido es soluble en el líquido, pero el líquido no es soluble en el sólido.

- Sinterización con fase líquida parcialmente transitoria, que se da en sistemas en los que el sólido es soluble en el líquido y el líquido es soluble en el sólido. Sin embargo, el límite de solubilidad del líquido en el sólido evita su disolución completa.
- Sinterización con fase líquida transitoria. Se diferencia del anterior en que el límite de solubilidad del líquido en el sólido es suficiente para que todo el líquido sea absorbido por el sólido.

Por otro lado, el diagrama de fases del sistema es el que define las relaciones de solubilidad entre las fases sólida y líquida a diferentes temperaturas. La sinterización con fase líquida tradicional se caracteriza porque el sólido presenta una alta solubilidad en el líquido, y el líquido baja solubilidad en el sólido, tal y como se muestra en la Figura 1.21.

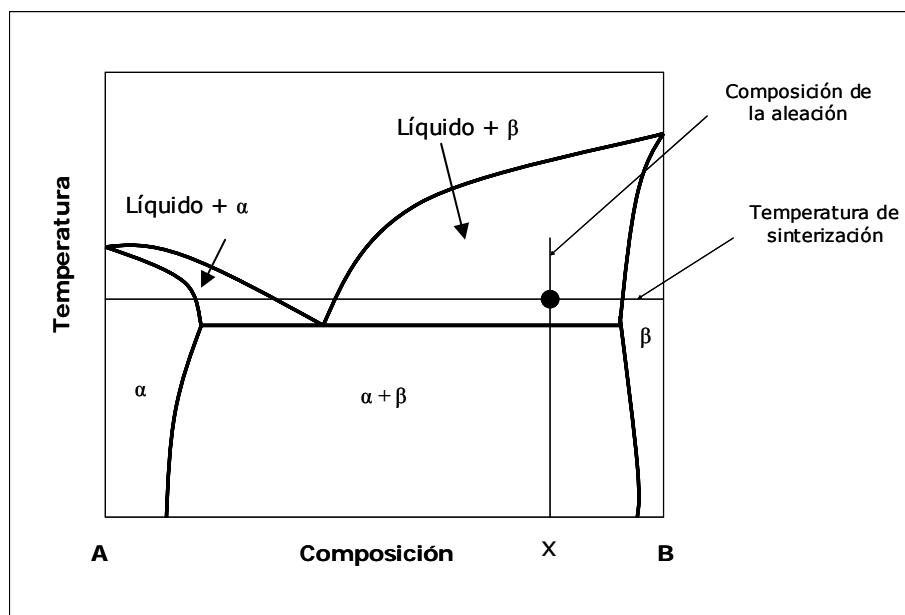


Figura 1.21. Diagrama de fases para una sinterización con fase líquida convencional.

Las relaciones de solubilidad también influyen en la etapa de disolución-reprecipitación. El engrosamiento de las partículas, que tiene lugar durante la etapa de disolución-reprecipitación, sucede porque las partículas pequeñas presentan mayor solubilidad que los granos de mayor tamaño.

El efecto del tamaño de partícula en la solubilidad se expresa como:

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{4\gamma_{SL}\Omega}{dkT} \quad \text{Ec. 1.4}$$

Donde C es la solubilidad de la partícula, C_0 es solubilidad de equilibrio del líquido en una superficie plana, γ_{SL} es la energía superficial sólido-líquido, Ω es el

volumen atómico, d es el diámetro de la partícula, k es la constante de Boltzman y T en la temperatura.

Las aleaciones que se sinterizan utilizando fases líquidas requieren que exista difusión entre el componente designado como base y el componente designado como aditivo para que se forme el componente eutéctico denominado $\alpha + \beta$ en la Figura 1.21, de modo que a la temperatura de trabajo se encuentre en estado líquido. La relación de difusión entre las fases α y β puede dar lugar a tres situaciones:

- La velocidad de difusión de β en α es alta, pero la velocidad de α en β es baja. El hecho de que el aditivo difunda en la base da lugar a la formación de un poro en el lugar que ocupaba la partícula β , que origina un tipo de porosidad denominada de Kinkerdall o secundaria.
- Las velocidades de difusión de α en β y de β en α son similares. Esta situación se da en el caso de la sinterización con fase líquida transitoria y da lugar a una reducción de volumen debido a la formación del eutéctico
- La velocidad de difusión de α en β es alta, y la velocidad de β en α es baja. Este supuesto describe lo que sucede cuando la fase eutéctica aparece en el lugar que ocupaba la partícula β y en una pequeña región que ocupaba la fase α .

Como se ha comentado con anterioridad, la fuerza motriz de la sinterización es la reducción de energía superficial para conseguir un sistema que presente la mínima energía. La reducción de la energía superficial tiene lugar con los procesos de reordenamiento, disolución-reprecipitación y coalescencia. El reordenamiento de las partículas tiene lugar cuando se forma la fase líquida, ésta las moja y difunde entre ellas. La disolución-reprecipitación elimina la porosidad mediante ajuste de la forma de las partículas y, en la etapa de coalescencia, la fuerza impulsora aparece como consecuencia de la diferencia de presión a lo largo de la superficie de un líquido. La diferencia de presión varía con el tamaño de partícula, y se puede expresar como:

$$\Delta P = \gamma_{LG} \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j} \right) \quad \text{Ec. 1.5}$$

Donde ΔP es la diferencia de presión a lo largo de la superficie del líquido, γ_{LG} es la energía superficial líquido-gas, y R_i y R_j son los radios de curvatura del líquido que hay entre dos partículas.

El mojado de las partículas por el líquido es crucial para una sinterización efectiva. La mojabilidad se expresa como el balance de las energías interfaciales del sistema en el equilibrio. Se produce un mojado efectivo cuando la energía superficial líquido-sólido es baja comparada con la energía superficial líquido vapor.

La mojabilidad viene determinada por el ángulo de contacto que es ángulo comprendido entre la energía superficial sólido-vapor y la energía superficial líquido-vapor. Este ángulo de contacto depende de la diferencia entre las energías de cada fase y no de los valores absolutos, por lo que saber que la energía superficial de una fase es elevada o baja no implica conocer como será la mojabilidad. La expresión que relaciona las tensiones superficiales y el ángulo de contacto es la ecuación de Young¹⁷⁸:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Ec. 1.6}$$

Donde γ_i es la energía interfacial del líquido, gas o sólido y θ es el ángulo de contacto. Se puede concluir por ello que cualquier factor que reduzca γ_{LG} o γ_{SL} , reducirá el ángulo de contacto y, por tanto, mejorará las características de mojado del líquido y consecuentemente, la sinterización.

En la Figura 1.22 se representa el ángulo de contacto (θ), la ecuación de Young y las diferentes fases:

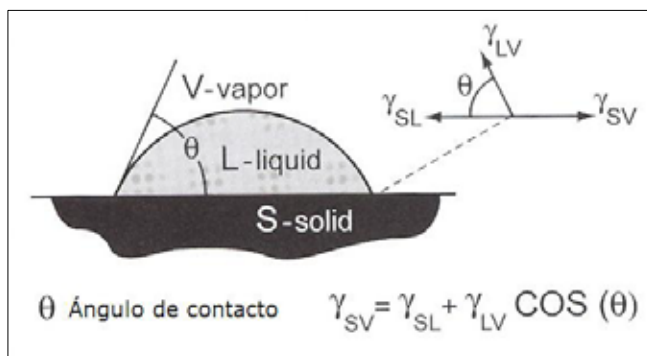


Figura 1.22. Ángulo de contacto y ecuación de Young¹⁷⁸.

En el caso de muchos materiales el ángulo de contacto depende de la limpieza de la superficie. Las impurezas superficiales son comunes en los polvos comerciales por lo que la mojabilidad de la fase líquida puede verse drásticamente modificada por los contaminantes o los pasos del proceso encaminados a limpiar la superficie del polvo. Todos los sistemas metálicos presentan mejor mojado cuando las partículas metálicas están limpias y libres de la capa de óxido. Las reacciones químicas en la intercara sólido-líquido dan lugar también a un buen mojado.

Un líquido con buenas características de mojado trata de ocupar la posición de menor energía libre por lo que fluye hacia los pequeños capilares con mayor energía por unidad de volumen. Donde el líquido es insuficiente para rellenar todos los poros intenta empujar a las partículas para aproximarlas y así minimizar la energía libre. Este efecto se ve incrementado durante la fase de reapilamiento dando lugar a la rápida densificación inicial.

La existencia de una pobre mojabilidad puede dar lugar al hinchamiento del compacto durante el calentamiento y, posiblemente, la fase líquida se exude por los poros hacia la superficie. Así, dependiendo del ángulo de contacto, la formación de líquido durante la sinterización puede causar densificación o hinchamiento.

Tras la formación de la fase líquida y el mojado de las partículas, las fuerzas capilares extienden el líquido a través del sistema. La penetración del líquido a lo largo de los límites de grano se mide en función del ángulo diedro. El ángulo diedro, representado por Φ , es el ángulo que se forma cuando un límite de grano sólido-sólido intersecta con el líquido (Fig. 1.23). Valores pequeños del ángulo diedro implican que habrá muchas posibilidades de que el líquido penetre a través los límites de grano. Lógicamente no hay ángulos diedros en los sólidos amorfos.

La densificación en la sinterización con fase líquida depende tanto del ángulo de contacto como del ángulo diedro. Normalmente, la sinterización es mucho mejor cuando ambos ángulos son pequeños.

El grado de penetración del líquido, tanto a lo largo de la partícula como del grano, se define como extensión del líquido. La extensión del líquido es específica de los sistemas individuales y de su estructura atómica.

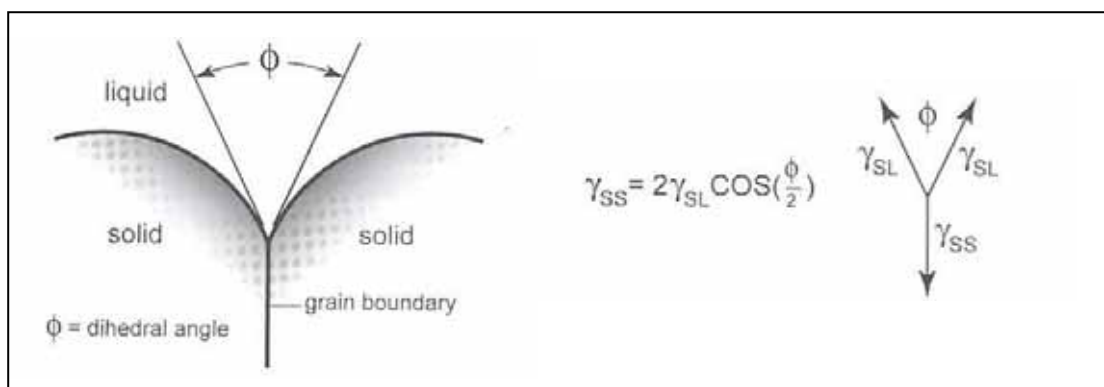


Figura 1.23. Ángulo diedro ¹⁷⁸.

La fuerza motriz para la extensión del líquido es la reducción de la energía libre del sistema, la cual se puede expresar en términos de la energía interfacial como:

$$\gamma_{LG} - \gamma_{SG} + \gamma_{SL} < 0 \quad \text{Ec. 1.7}$$

Siendo γ_{lg} la energía interfacial líquido-gas, γ_{sg} la energía interfacial sólido-gas y γ_{sl} es la energía interfacial sólido-líquido. Esta relación se cumple cuando se reduce el ángulo de contacto al valor de equilibrio. La afinidad química y la alta solubilidad de las fases (la una respecto de la otra) también ayuda al proceso de extensión del líquido. Una vez que el líquido ha alcanzado su ángulo de contacto de equilibrio, las fuerzas capilares continuarán la extensión del líquido a través del sistema.

Las fuerzas capilares son las que hacen que el líquido penetre de manera preferencial en áreas de menor diámetro de poro. Las fuerzas capilares se representan por F y se definen como:

$$F = \pi X^2 \Delta P + 2\pi \gamma_{LG} \cos \Psi \quad \text{Ec. 1.8}$$

Donde X es el tamaño del menisco, ΔP es el exceso de presión de la Ecuación 1.8 y ψ es el ángulo que aparece entre el líquido que moja a las partículas y la línea paralela que une los centros de las partículas.

Las fuerzas capilares son las responsables de la extensión del líquido y de la densificación durante el proceso de sinterización. La magnitud de las fuerzas capilares se ve afectada por el ángulo de contacto, el diámetro del capilar y las energías interfaciales. La fuerza ejercida es negativa cuando se produce mojado y positiva cuando no se produce mojado.

Las fuerzas capilares han sido susceptibles de una correcta aunque no fácil modelización.

c. Sinterización con fase líquida transitoria^{179,180}

La sinterización con fase líquida transitoria podría considerarse como un caso especial de la sinterización con fase líquida. Lo que caracteriza este tipo de sinterización es que se da en sistemas en los que la fase líquida tiene una naturaleza transitoria, debida a su solubilidad en el componente mayoritario. Esto implica que la cantidad de líquido presente durante la sinterización no será constante. Es más, en el caso de un sistema en el que la concentración del líquido sea menor que el límite de solubilidad del componente

mayoritario a la temperatura de sinterización, el líquido será totalmente transitorio, es decir, que transcurrido un tiempo, no habrá fase líquida.

Los sistemas transitorios son muy sensibles al proceso ya que el volumen del líquido producido, y su duración, dependen de la cantidad del segundo componente o aditivo, de la velocidad de calentamiento, del tamaño de partícula del aditivo y de la temperatura de sinterización.

Estas cuatro variables son interactivas y dictaminan si el sistema será parcial o totalmente transitorio. Un calentamiento a velocidades lentas favorece la difusión en estado sólido antes que la aparición del líquido, lo cual reduce el volumen del líquido. Las partículas de tamaño más grueso aumentan el volumen de fase líquida.

Para sistemas transitorios, la densificación se produce rápidamente y la formación del líquido tiene lugar mediante el mismo mecanismo que se puede observar durante la sinterización con fase líquida en estado supersolidus. Sin embargo, la densificación está limitada a un periodo de tiempo corto debido a la naturaleza transitoria del líquido.

La sinterización con fase líquida transitoria puede resultar ventajosa. En sistemas cerámicos previene la formación de películas amorfas, que pueden llevar a un detrimento de las propiedades mecánicas, a lo largo de los bordes de grano. La principal desventaja es la elevada sensibilidad con las variables del proceso, que pueden llegar a ser difíciles de controlar.

d. Sinterización con fase líquida en estado supersolidus^{111,115,181-183}

Este tipo de sinterización tiene lugar a una temperatura comprendida entre la línea solidus y liquidus cuando se utilizan polvos prealeados. La mayor parte del líquido se forma dentro de las partículas, así como en los límites de grano o en piscinas intergranulares. La densificación ocurre gracias al reordenamiento de las partículas, la disolución-reprecipitación y la difusión en estado sólido. El mecanismo de densificación dominante para este tipo de sinterización también se ha modelizado y se acerca bastante a los fenómenos observados de manera experimental. La densificación se produce entre unos pocos minutos y puede llegar a durar hasta una hora.

El volumen de fase líquida se controla por la temperatura y por la composición de la aleación. El volumen óptimo de fase líquida y la temperatura de sinterización se ven afectados por las características del

polvo. Un exceso de líquido da lugar a la pérdida de forma de la pieza y a un crecimiento de los poros.

El empleo de diferentes rutas de compactación combinadas con la sinterización con fase líquida en estado supersolidus suponen una alternativa para intentar alcanzar densidades del sinterizado que se aproximen a la teórica, muy adecuado para aleaciones complejas. El inconveniente que presenta este tipo de sinterización es la sensibilidad con respecto a las variables del proceso.

e. Sinterización con fase líquida activada ^{111,115,133,142,178}

La sinterización con fase líquida activada es un tipo de sinterización con fase líquida permanente. En ella se emplea un activador junto con la fase líquida para iniciar la densificación, debido a que el líquido presenta o muy poca o ninguna solubilidad en el sólido. Debido a que el activador es el responsable de la densificación, los poros de las zonas contiguas se llenan de fase líquida. Un ejemplo es el sistema W-Co, donde se emplea Co como activador.

f. Sinterización reactiva ^{111,115,133,142,178}

Durante el proceso de sinterización reactiva se produce una reacción autocatalítica exotérmica para generar la fase líquida. La acción es iniciada por el calor que se suministra al compacto de forma externa. La densificación tiene lugar mediante el mismo mecanismo implicado en la sinterización con fase líquida permanente. La temperatura y la velocidad de reacción se controlan mediante la relación superficie/radio del compacto. El control de dicho parámetro asegura que el líquido se formará de manera uniforme, pero es difícil de controlar de manera industrial. Sistemas que se consolidan mediante este proceso son Ni_3Al , NiAl , MoSi_2 y TiB_2 .

1.5.6. Operaciones secundarias y de acabado ^{111-116,184}

Tras la sinterización, en la mayoría de los casos, son necesarios una serie de tratamientos sobre las piezas. Estos tratamientos son generalmente los mismos que se aplican a los componentes fabricados por métodos convencionales, salvo

por algunas diferencias asociadas a la porosidad, e incluyen procesos como los tratamientos térmicos, termoquímicos, mecanizado, etc.

Los tratamientos térmicos se suelen emplear tanto para aliviar tensiones de las piezas consolidadas como para incrementar sus propiedades como ya se ha comentado en el apartado anterior para el caso de las aleaciones de aluminio, y el mecanizado ayuda a la incorporación de ciertos contornos en la forma de la pieza o agujeros que no pueden ser directamente obtenidos en la etapa de compactación. El ajuste de las dimensiones y tolerancias requeridas se obtienen mediante reprensado de la pieza.

*1.5.7. Principales aplicaciones*¹⁸⁵⁻¹⁹¹

La Pulvimetalurgia ofrece una gran variedad de productos que pueden ser empleados en numerosos campos^{192,193,194}. La industria de la automoción descubrió en la PM una técnica nueva que ofrecía una gran variedad de soluciones a los problemas que las técnicas de consolidación tradicionales no podían hacer frente. Las primeras piezas fabricadas mediante PM se introdujeron en los vehículos alrededor de 1960 y, desde entonces, la media de piezas obtenidas mediante técnicas pulvimetalúrgicas implicadas en un coche familiar ha pasado de ser de una media de 6.6-7 kg/vehículo en el año 1977 a 15.5-16.4 kg/vehículo en el año 1999^{185,186,193}.

El continuo crecimiento en el empleo de piezas pulvimetalúrgicas se puede atribuir, entre otras ventajas, a su bajo coste y a las novedosas aplicaciones de aleaciones férreas en la industria de la automoción^{129,131}:

- Fabricación de guías de válvulas y asientos basados en aleaciones de hierro PM al cual se adiciona cobre, fósforo y grafito.
- Obtención de bielas mediante compactación en caliente para eliminar la etapa de forja.

A continuación se muestran algunas piezas fabricadas mediante PM (Fig. 1.24). Comenzando con componentes basados en aleaciones férreas, en la siguiente Figura se muestran algunos engranajes¹⁹⁵. Esta pieza (Fig. 1.24. a) transfiere un movimiento rotacional en el motor, durante la acción recíproca de los dientes. Se fabrica mediante infiltración de cobre en una matriz férrea. Está compuesto por dos preformas compactadas que se ensamblan de forma tanto mecánica como metalúrgica durante el proceso de sinterización. Las ventajas derivadas de obtener esta pieza mediante PM son principalmente el ahorro en

costes de fabricación al eliminar el mecanizado. La Figura 1.24. (b) se corresponde con un engranaje planetario de la transmisión que se emplea en taladros sin cables. La pieza que aparece en la Fig. 1.24 (c) es fabricada mediante otro tipo de sinterización conocido como sinter-hardening, y reemplaza a las anteriormente consolidadas mediante sinterización y posterior tratamiento térmico. El motivo por el que fueron sustituidas está relacionado con que los dientes se deformaban durante el tratamiento térmico.

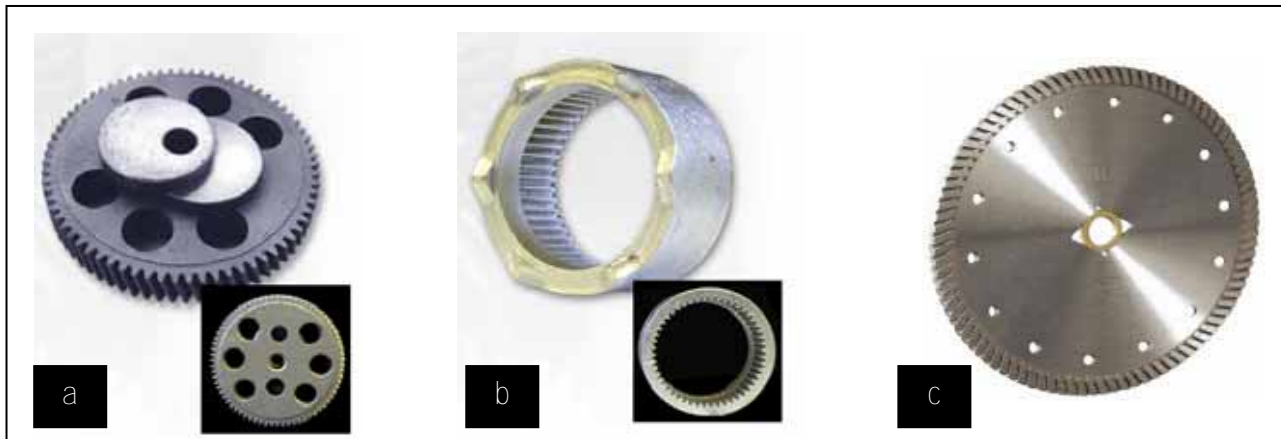


Figura 1.24. Engranajes fabricados mediante técnicas PM ¹⁹⁵.

En la siguiente Figura se muestra otro grupo de obtenidas empleando técnicas PM^{196,197}.

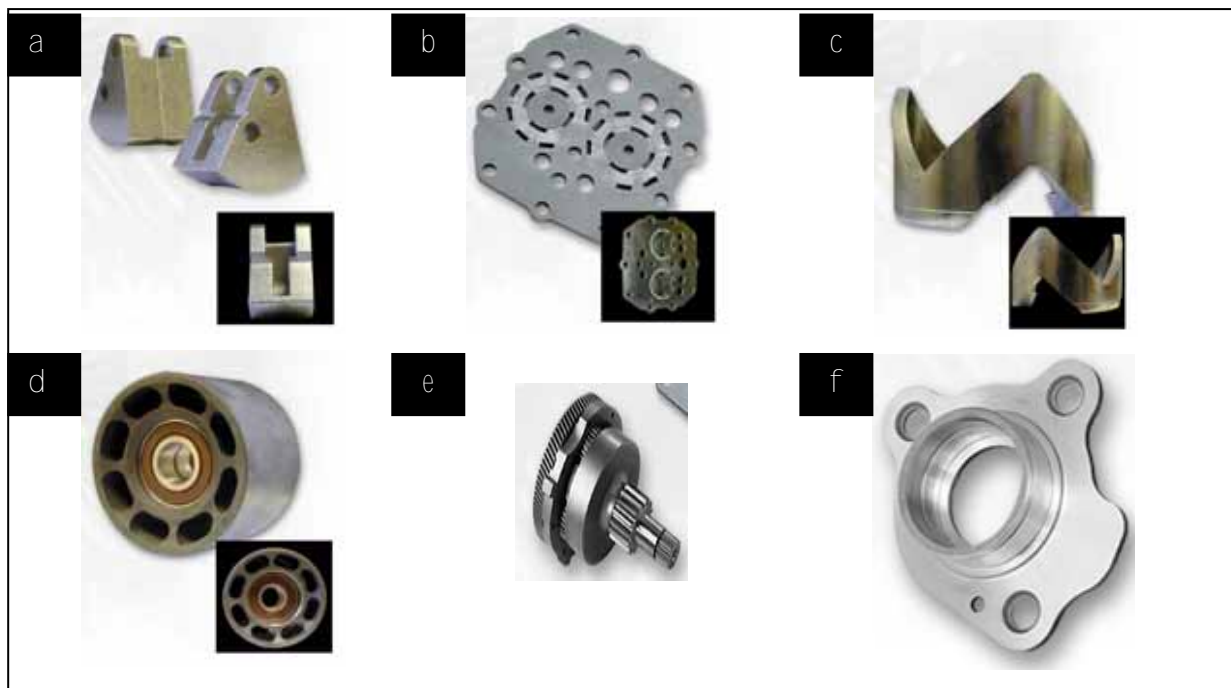


Figura 1.25. (a), (b) Ensamblaje de las puertas correderas de centros comerciales, (c) Componente de los cilindros de tractor, (d) Pieza del sistema tensor, (e) Pieza de sierras circulares y (f) Plato de válvula de compresión ¹⁴¹.

Entre ellas se encuentran cerrojos fabricados en acero inoxidable, el plato de la válvula de compresión fabricado en acero infiltrado con cobre, una pieza que se encuentra en los cilindros de los tractores y una polea que se localiza en la serpentina del sistema tensor. Todas estas piezas constituyen importantes avances con respecto al empleo de técnicas pulvimetalúrgicas frente a las técnicas convencionales, ya que ofrecen grandes ventajas en relación a la reducción de costes de fabricación, además de permitir la obtención de geometrías difícilmente alcanzables mediante otras técnicas.

En un apartado posterior se muestran piezas obtenidas mediante técnicas PM basadas en aleaciones de aluminio.

1.6. Las aleaciones aluminio-cobre pulvimetalúrgicas

1.6.1. *Problemas y soluciones para su consolidación*

Como se ha indicado en el capítulo 1.5, la Pulvimetalurgia se basa en el empleo de metal en forma de polvo para la producción industrial de piezas con formas complejas o que requieran alta precisión para su utilización a costes reducidos¹¹¹⁻¹³¹.

El empleo de técnicas PM presenta una serie de ventajas en el caso concreto de las aleaciones de aluminio. Por un lado, para algunas aleaciones de aluminio que se presentan como premezcla, se pueden alcanzar valores hasta del 90% de densidad relativa en verde compactando solo a 165 MPa, valor que se incrementa hasta el 95% al utilizar 350 MPa. De este modo, al emplear bajas presiones de compactación y teniendo en cuenta la ductilidad del aluminio, se consigue alargar la vida útil de las herramientas. Pero no sólo se alcanzan altos valores de densidad relativa en verde; el empleo de técnicas PM permite que se alcancen valores de densidad relativa del sinterizado superiores al 90%^{198,199}.

Por otro lado, se ha comprobado a lo largo de los años la excelente resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio PM en aplicaciones marinas, aeroespaciales y químicas. De hecho, si un componente de aluminio PM se expone a unas condiciones medioambientales normales, este presenta una resistencia a la corrosión equivalente al acero inoxidable y al bronce. Además, esta buena resistencia a la corrosión implica que no sean necesarios recubrimientos especiales para su transporte normal o su almacenamiento¹⁹⁹.

Asimismo, permite reducir tanto los desechos del material como las operaciones de acabado lo que repercute en un gran ahorro de materia prima, energía y consecuentemente, de costes. La sinterización de aleaciones de aluminio PM implica un fuerte ahorro energético ya que permite que se empleen temperaturas de sinterización mucho menores (entre 560°-610°C) comparadas con otras piezas PM (aceros ~1150°C). El ahorro energético también se encuentra relacionado con la atmósfera de sinterización ya que estas aleaciones alcanzan mejores propiedades cuando se sinterizan en N₂, que es de tres a cuatro veces más barato que el empleo de atmósferas que contienen H₂.

El principal problema que presenta la consolidación de aleaciones de aluminio mediante sinterización frente a otros procesos, como por ejemplo la extrusión en caliente, es la capa de óxido que recubre las partículas de aluminio.

Esta capa de óxido dificulta los procesos de difusión y la formación de cuellos entre las partículas durante la sinterización en estado sólido^{145,147}. La capa de óxido de aluminio presenta un espesor de 10-20 Å a temperatura ambiente, y en concreto, en un polvo obtenido por atomización puede variar de 50 a 150 Å. El óxido normalmente es amorfo y se encuentra hidratado por una capa de agua adsorbida.

Como se acaba de comentar, esta capa de óxido dificulta la sinterización de metales de bajo punto de fusión, incluido el aluminio. Debido a su elevada estabilidad, a una temperatura de 600°C se necesitaría una presión parcial de oxígeno menor de 10^{-50} atm para reducir el óxido. A menudo se emplean en PM atmósferas que contienen cierta cantidad de H_2 ya que este puede reducir el óxido de aluminio mediante la reacción:



Y la constante de equilibrio para esta reacción viene dada por la expresión:

$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad \text{Ec. 1.10}$$

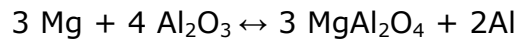
Donde P_{H_2O} y P_{H_2} son las presiones parciales del vapor de agua y del hidrógeno respectivamente. El ratio de las presiones parciales puede expresarse como punto de rocío. De este modo se necesita un punto de rocío menor o igual a -140°C para poder reducir la capa de alúmina a 600°C. No es posible alcanzar físicamente una presión parcial de oxígeno menor de 10^{-50} atmósferas ni un punto de rocío menor o igual a -140°C, de modo que el aluminio no puede ser sinterizado empleando atmósferas convencionales.

Sin embargo, se ha tratado de evitar el obstáculo que supone la barrera de la capa de óxido. A continuación se van a comentar brevemente cuales han sido algunas de las soluciones aportadas para tratar de eliminar la capa de óxido o, en su defecto, tratar de minimizarla.

La solución más ampliamente utilizada es la sustitución del proceso de sinterización convencional en estado sólido por el empleo de sinterización con fases líquidas.

Otra de las alternativas planteada para eliminar la capa de óxido está relacionada con la adición de magnesio. Varios autores postulan que el magnesio reacciona con la capa de alúmina dando lugar a un compuesto tipo espinela^{149,152,153,154}. El magnesio es muy reactivo y la energía libre de formación de su óxido es más negativa que la que presenta el óxido de aluminio. El magnesio, por tanto, tiene el potencial para actuar como agente reductor en estado sólido del

sistema. Se provoca así la transformación de la capa de alúmina, las tensiones introducidas por la variación de volumen asociada a la transformación fracturan la capa de Al_2O_3 y se facilita el avance de la sinterización (Figura 1.26).



Ec. 1.11

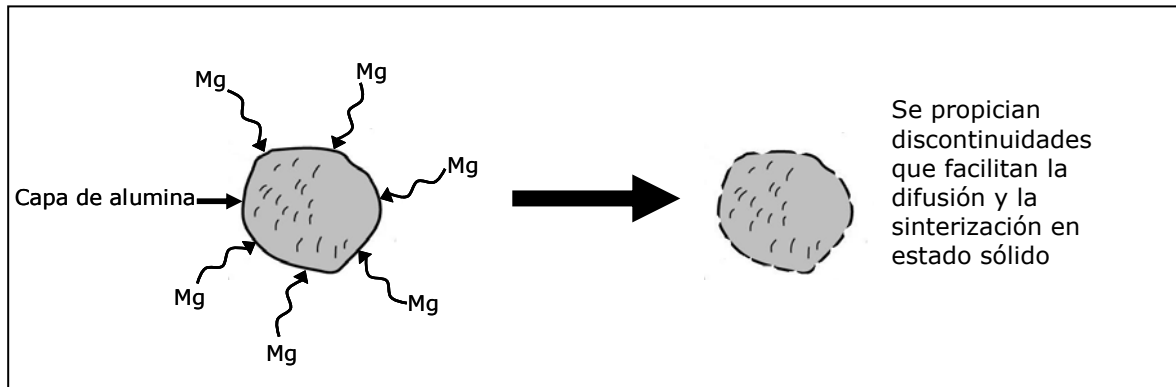


Figura 1.26. Influencia en el comportamiento de la capa de alúmina de la adición de magnesio.

Sin embargo, otra de las importantes dificultades a la que se enfrenta en concreto la sinterización de aleaciones de la serie 2xxx viene relacionada con la solubilidad y difusividad del cobre (aleante principal) en el aluminio. El cobre, parcialmente soluble en aluminio, presenta un valor de solubilidad de 5.65% a 548.2°C ^{145,147,150} y, teniendo en cuenta que las temperaturas de sinterización van desde 590°C a 600°C , esta solubilidad será aún mayor a estas temperaturas. La consecuencia de esta solubilidad es que la fase líquida adquiere un carácter transitorio, puesto que se va disolviendo en la matriz de aluminio a medida que transcurre el proceso de sinterización.

El alto valor de difusividad que presenta el cobre, comparado con el del aluminio en él, es otro de los aspectos claves de la sinterización. La difusividad del cobre en aluminio es 5000 veces mayor que la difusividad del aluminio en cobre^{145,147,149}; a 600° la difusividad del cobre en el aluminio es $5.01 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, mientras que la difusividad de aluminio en cobre es de $1.14 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Aunque la elevada velocidad de difusión cause un aumento en la velocidad de homogeneización, a su vez, se produce el efecto Kirkendall, dando lugar a la expansión del compacto.

Para frenar el estado transitorio del líquido algunas líneas de investigación se centran en la adición de trazas de ciertos elementos que presentan unas características concretas: bajo punto de fusión y baja tensión superficial. La importancia de estas características está relacionada con que a las temperaturas

de sinterización, estos elementos son líquidos debido a sus bajas temperaturas de fusión y, además, son inmiscibles con las fases formadas. Según la teoría de Gibbs²⁰⁰ cuando hay dos líquidos inmiscibles el de menor tensión superficial se segrega a la superficie y, con esto, lo que se consigue es una modificación del ángulo de contacto. La modificación de dicho ángulo tiene una consecuencia directa en la extensión de la fase líquida y en cómo moja dicha fase a las partículas de aluminio. Cuanto más moje la fase líquida mejor será la sinterización. En la Figura 1.27 se muestra de manera esquemática el problema de la capa de alúmina, y cómo la adición de trazas ayudaría a modificar el ángulo de contacto.

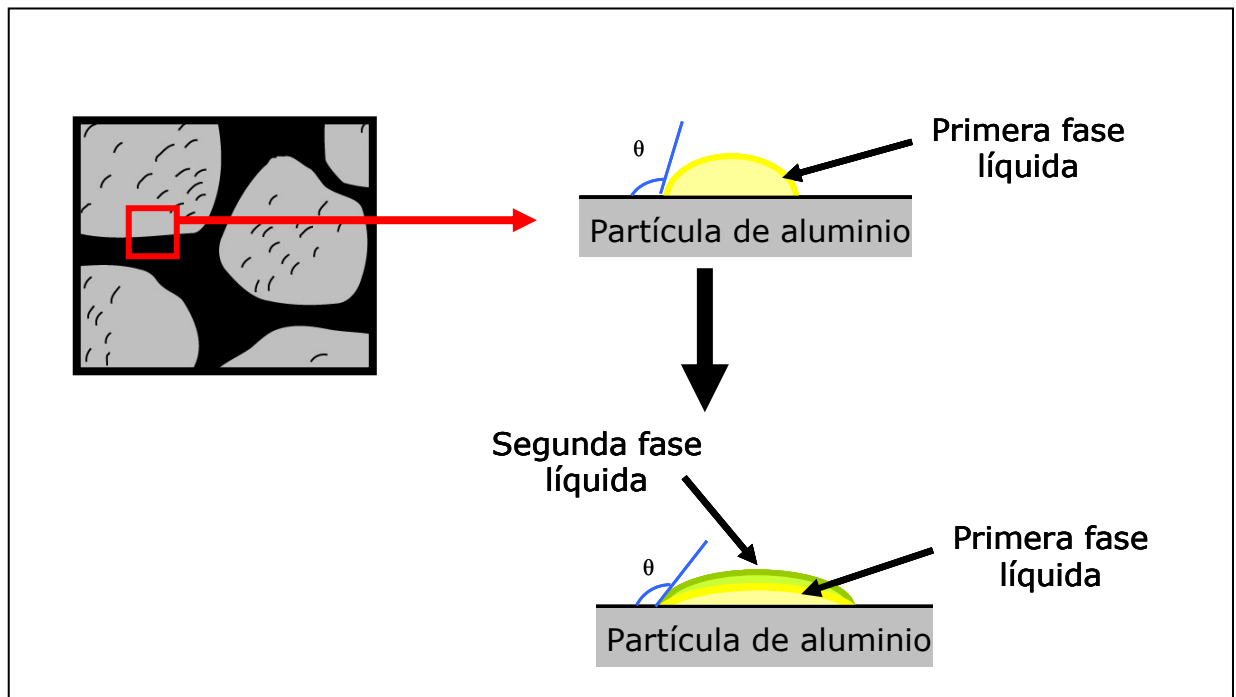


Figura 1.27. Modificación del ángulo de contacto tras adicionar una segunda fase líquida.

1.6.2. Principales aplicaciones de aluminio pulvimetalúrgico²⁰²⁻²⁰⁴

La posibilidad de producir piezas o componentes sin necesidad de operaciones de acabado, el mínimo desperdicio de material, la baja densidad y las buenas propiedades mecánicas específicas constituyen las principales ventajas que presenta el empleo de piezas de aluminio pulvimetalúrgicas.

Las aplicaciones de estas piezas abarcan desde la industria automovilística en componentes de motores como transmisiones, equipamiento hidráulico, en el chasis y equipamiento interior de los vehículos así como en equipamiento

deportivo y en artículos de uso cotidiano hasta en componentes de equipos de alta tecnología en herramientas electrónicas, en la industria aeroespacial (Fig 1.28).



Figura 1.28. Piezas fabricadas de aleaciones de aluminio obtenidas mediante PM ²⁰⁰

Aunque la PM tradicional ha venido empleando principalmente polvo tanto de hierro como de acero, también se han empleado aleaciones no férreas, cuyas aplicaciones principales en el sector de la automoción son ^{78,122,126}:

- Fabricación de tapas para cubrir el eje en los cilindros de los motores por la compañía General Motor´Northstar. Estas cubiertas también se utilizan en los motores V6 que emplean los motores Saturn.
- Producción de la bomba de aceite del rotor, basada en una aleación Al-Si.

El desarrollo comercial de las aleaciones de aluminio con fines automovilísticos se centra en uso de las aleaciones de la serie 2xxx (Al-Cu) y 6xxx (Al-Si-Mg) principalmente. Sin embargo, dicho crecimiento está limitado por el módulo

elástico, la resistencia al desgaste y las inferiores propiedades que presentan a alta temperatura comparadas con las aleaciones férreas.

Frente a este inferior nivel de propiedades hay que considerar el beneficio que supone el empleo del aluminio y sus aleaciones para esta industria, motivada permanentemente por la reducción en el peso de los vehículos, ya que se pueden sustituir componentes de hierro, cuya densidad es de $7.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, por componentes de aluminio, con densidad $2.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, lo que implica un importante ahorro en el peso global del vehículo.

Por ello, las investigaciones recientes se centran en la búsqueda de aleaciones con propiedades mejoradas con la intención de superar esas limitaciones y reemplazar el acero en todas aquellas aplicaciones donde la relación de propiedades frente a propiedades específicas sea ventajosa. Todo desarrollo y mejora que pueda contribuir a la optimización y rendimiento de las piezas fabricadas a partir de aleaciones no férreas mediante PM, contribuirá a aumentar su empleo en la industria de la automoción ^{106,204}.

Una de las piezas que más aplicación ha tenido en los últimos años y de las que se fabrican millones de piezas al año son las tapas que cubren del eje de la cabeza de los cilindros de los motores de los vehículos (Fig. 1.29). Estas piezas, obtenidas mediante PM, han sustituido a las obtenidas mediante colada y posterior mecanizado. Entre las ventajas que ofrece por ello el empleo de técnicas PM cabe destacar el ahorro que implica el evitar un mecanizado posterior y la obtención de tolerancias más cercanas ($\approx 0.04 \text{ mm}$).

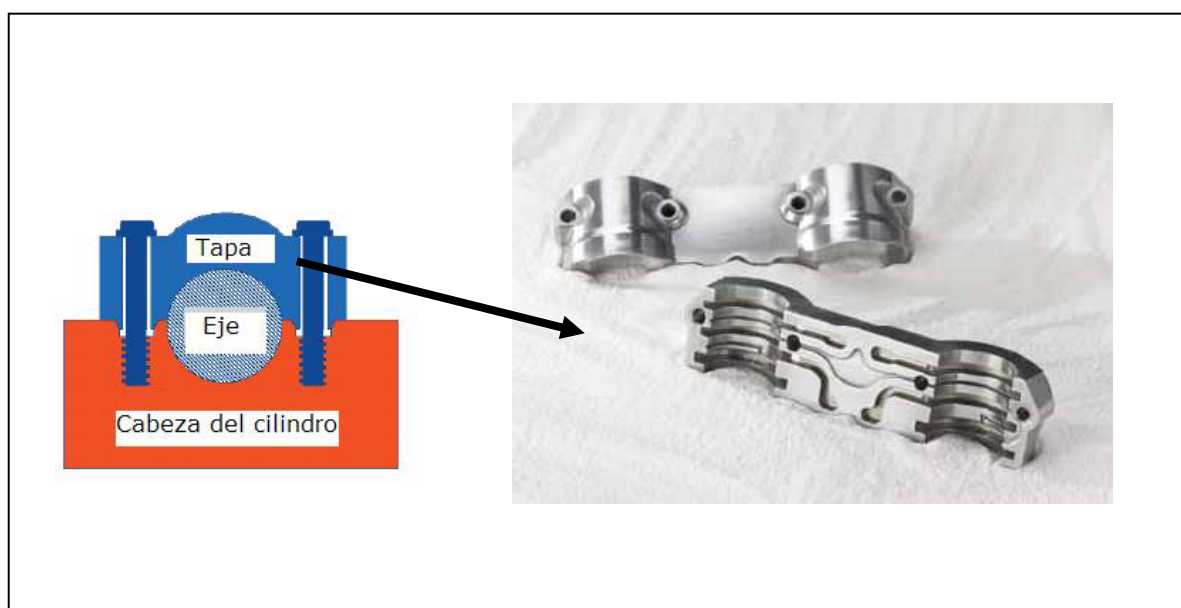


Figura 1.29. Cubiertas del eje de la cabeza de los cilindros fabricadas en aleaciones de aluminio PM ²⁰⁰.

1.7. Aleación Mecánica

1.7.1. *Introducción: historia y desarrollo*

El aleado mecánico fue estudiado y desarrollado por primera vez a mediados de los años 60 por John S. Benjamin en el laboratorio de investigación de INCO en un esfuerzo por encontrar el modo de combinar el endurecimiento por dispersión de óxidos con el endurecimiento por precipitación con la fase γ' en superaleaciones base Níquel para aplicaciones en turbinas de gas ^{205, 206, 207, 208, 209, 210}.

No fue hasta el año 1981 cuando la obtención de una fase amorfa mediante molienda mecánica de un compuesto intermetálico Y-Co volvió a captar de nuevo la atención científica. Tras la obtención de otro compuesto intermetálico, en el sistema Ni-Nb, partiendo de una mezcla de polvo elemental en el año 1983, la comunidad científica comenzó a reconocer el potencial de la aleación mecánica como una técnica de procesado en estado de no equilibrio. A mediados de los años 80, el número de investigaciones que se habían llevado a cabo con el objetivo de sintetizar fases estables o metaestables, incluyendo soluciones sólidas supersaturadas²¹¹ o cristalinas así como aleaciones amorfas, era muy elevado. De manera adicional a la creación de fases metaestables, otro de los aspectos que hicieron que la aleación mecánica se considerara como una técnica con un futuro abrumador fue la observación de cómo las mezclas de polvo podían ser mecánicamente activadas para inducir reacciones químicas o para favorecer la difusión a nivel atómico. Se observó cómo se obtenían reacciones mecanoquímicas a temperatura ambiente o a temperatura mucho menor que la se requería para producir metales puros, nanocompuestos y una gran variedad de metales muy empleados desde el punto de vista comercial ²⁰³.

A partir de 1990, los esfuerzos se centraron principalmente en la modelización de los procesos que se suceden durante la aleación mecánica. Debido a los atributos que presenta, de entre los que destaca la simplicidad, esta técnica se ha venido aplicando a todo tipo de metales, cerámicos, polímeros y materiales compuestos²⁰³.

El principal método mecánico empleado para la obtención de polvos consiste en la trituración y molienda de las materias primas ²¹²⁻²²¹ de manera que la

aleación mecánica constituye el proceso mecánico más actual para la obtención del polvo, pero además, hay una serie de razones, que se resumen a continuación, que la consolidan como una de las técnicas más empleadas en la actualidad^{203,212-221}:

- Se favorece la dispersión de las partículas de segunda fase (generalmente óxidos)
- Permite que se extiendan los límites de solubilidad en estado sólido
- Se consigue un refinamiento del tamaño de grano hasta el rango nanométrico
- Se forman de nuevas fases cristalinas
- Se pueden desarrollar fases amorfas
- Se inducen reacciones químicas a baja temperatura
- Se favorecen los fenómenos de difusión

Se podría decir que el éxito alcanzado por la aleación mecánica ha conducido a una amplia investigación, que actualmente sigue en auge, para determinar la amplitud de posibilidades en las cuales el proceso puede ser aplicado. Entre otros los carburos cementados²²², las superaleaciones^{223,224,225,226} y aleaciones base aluminio^{227,228,229,230,231,234} han sido los sistemas más estudiados.

La aleación mecánica se define de forma sintetizada como un proceso de molienda en seco donde una mezcla de polvo introducida en un molino de bolas es sometida a colisiones de alta energía, obteniendo así polvos metálicos, compuestos y cerámicos con una microestructura controlada^{235,236,237}.

En cuanto a la obtención de aluminio mediante aleación mecánica, estas aleaciones presentan mejores propiedades, concretamente a alta temperatura, que las aleaciones obtenidas mediante atomización u otras vías convencionales.

Asimismo, también se ha consolidado como una técnica adecuada para el desarrollo de materiales compuestos de matriz metálica, ya que estos presentan mejores propiedades que cuando se obtiene el polvo por otras vías. Mediante la aleación mecánica se evita la formación de aglomeraciones de partículas de refuerzo, dando lugar a una distribución más homogénea del refuerzo. Además, las continuas colisiones con los cuerpos moledores eliminan los posibles defectos que el refuerzo pueda contener y que podrían provocar un posible fallo prematuro del material. Estos materiales compuestos base aluminio obtenidos mediante aleación mecánica están principalmente reforzados con SiC y Al₂O₃ de forma que se

mejoren el comportamiento a desgaste de la matriz de aluminio. Sin embargo, en estudios recientes²³⁸ se está comenzando a considerar la posibilidad de añadir intermetálicos por su dureza y su gran compatibilidad con la matriz²³⁹.

La aleación mecánica conduce a la transformación material de la estructura cristalina por reacciones en estado sólido^{240,241,242}. La interacción entre las bolas y las partículas de polvo puede caracterizarse por procesos como la soldadura en frío, la deformación plástica y posterior fragmentación de las partículas hasta que se produce un polvo en el cual cada partícula está constituida por la composición porcentual de la mezcla de polvo inicial^{202,203,231,232,235,243-251}.

Este proceso se esquematiza de alguna forma en la Figura 1.30 donde se puede ver la acción de las bolas entre las cuales queda atrapado el polvo. De esta forma, aleaciones con combinaciones de elementos muy distintos en su comportamiento o insolubles han sido sintetizadas de forma satisfactoria debido a las condiciones únicas del proceso, que hace posible, tal y como se ha comentado anteriormente, la producción de nuevos materiales imposibles de obtener hasta el momento por su situación en el diagrama de fases²⁵²⁻²⁵⁴.

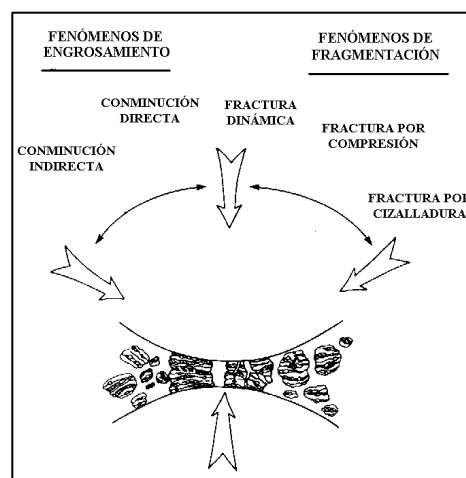


Figura 1.30. Esquema del proceso de soldadura y fractura del polvo por acción de las bolas²⁴⁵.

1.7.2 Proceso de aleación mecánica: Introducción al proceso

Como ya se ha indicado, la aleación mecánica es un proceso llevado a cabo en estado sólido donde las partículas de polvo son sometidas a impactos de alta energía por las bolas dentro de un recipiente. Debido a que dichas partículas son continuamente golpeadas por las bolas y los cuerpos molidores se produce de

forma continua y repetida la soldadura en frío y la fractura de las partículas durante dicho proceso^{203,221,235,240, 255-258}.

En la Figura 1.31 que muestra un molino de alta energía vertical donde se puede ver de manera esquemática cómo es la variación estructural que sufre el polvo a lo largo del proceso de molienda.

La secuencia de molienda estaría constituida por la mezcla de polvo inicial (incluido el agente controlador del proceso), la desgasificación y/o llenado del molino con gas protector para prevenir la oxidación y contaminación, y el proceso de molienda en sí mismo.

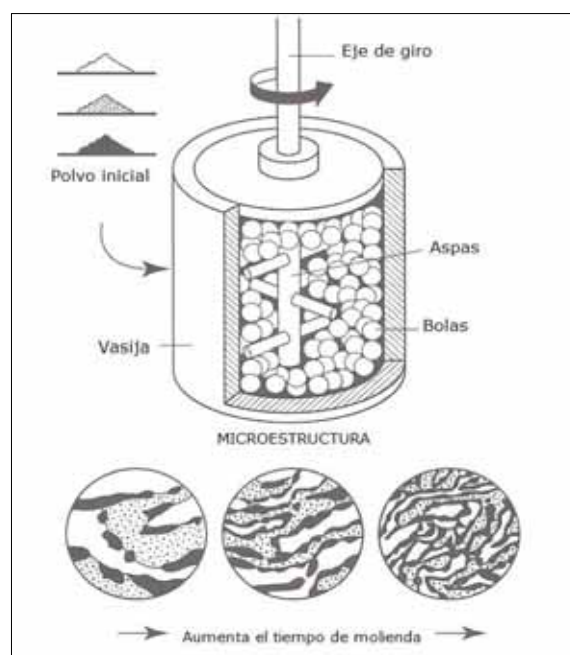


Figura 1.31. Esquema de un molino vertical y del proceso de aleación mecánica para formar aleaciones a partir de partículas de polvo de distintas composiciones²⁴⁵.

1.7.3. Evolución y etapas principales

Los primeros estudios de John S. Benjamin establecieron de forma cualitativa una serie de periodos de tiempo caracterizados por sucesos importantes, o por propiedades características del polvo en cada uno de ellos, que permiten dividir el proceso en distintas etapas. Estas etapas aparecen representadas en la Figura 1.32 y se pueden simplificar en las siguientes²⁴⁵⁻²⁵⁰.

a. Inicial

Se produce durante los primeros instantes de molienda y se caracteriza por el desarrollo de una fina capa, de una o dos partículas de espesor, soldada en la superficie de las bolas y por el desarrollo tanto de agrupamientos de partículas como de otras más finas que las presentes en la mezcla de polvo inicial en forma de chapas o láminas. Las partículas de polvo y las capas soldadas permanecen relativamente blandas y dúctiles.

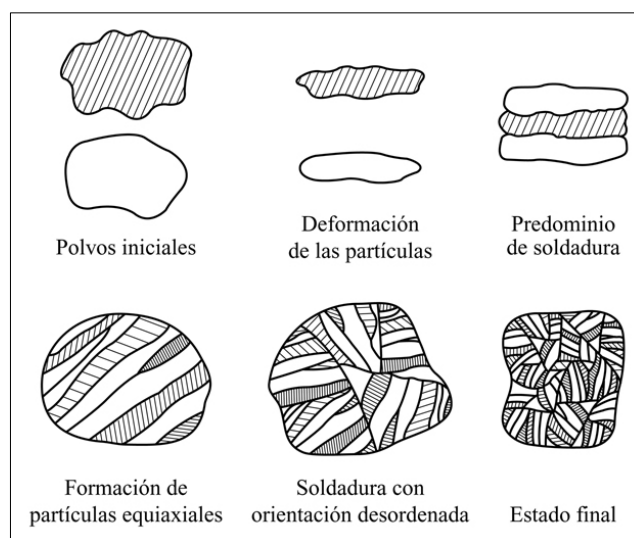


Figura 1.32. Evolución de las etapas durante el proceso de aleación mecánica.

En sistemas dúctil-dúctil, como es el caso de la aleación objeto de estudio, se crean ya en este periodo estructuras en forma de capas donde la separación es aún clara y fácilmente diferenciable. Estas estructuras consisten más en una combinación de los elementos iniciales que en una partícula compuesta o aleada, de forma que la composición varía fuertemente de una partícula a otra e incluso en la misma partícula.

En este periodo inicial existen en el polvo una amplia variedad de estructuras; las partículas que han sido atrapadas entre las bolas son severamente deformadas por fuerzas de colisión, mientras que una porción de polvo permanece relativamente inafectada.

Por otro lado, las características del polvo inicial van a determinar fuertemente su comportamiento durante estos primeros momentos. Así, las partículas de polvo dúctiles son fácilmente deformadas ante la fuerza de

compresión de dos bolas que colisionan mientras que aquellas partículas de materiales más duros ofrecerán más resistencia a la deformación.

b. Predominio de soldadura

Esta segunda etapa se caracteriza porque durante ella se produce un incremento sustancial en las cantidades relativas de la fracción de partículas gruesas mientras que la fracción de las partículas más finas permanece aproximadamente constante.

Tanto la capa soldada sobre las bolas como la fracción de partículas gruesas presentan una estructura de compuesto multicapa, que caracteriza esta etapa, con láminas paralelas a las superficies de las bolas o a los ejes longitudinales de las partículas aplastadas.

Cada una de las láminas elementales que forman las partículas compuestas debe ser por ello mucho más pequeña en volumen que las partículas de polvo inicial por lo que han de ser fragmentos de los polvos elementales iniciales. El hecho de que tengan la misma estructura indica además que, o bien existe un intercambio entre las capas soldadas y el polvo suelto o bien que el material en las superficies continúa con el proceso en el mismo ratio que el otro.

La dureza del polvo muestra un sustancial incremento respecto al del inicial ya que virtualmente todo el material ha sido severamente deformado.

En la Figura 1.33, se muestra de manera esquemática como se sueldan y fracturan las partículas tras la colisión con las bolas.

c. Formación de partículas equiaxiales

Se produce en este periodo un agudo descenso en la cantidad de partículas gruesas en forma de lámina y una tendencia a la formación de partículas de dimensiones equiaxiales. Un cambio similar se produce en las capas soldadas a las bolas, probablemente resultado de una significativa disminución en la ductilidad de las partículas de polvo compuestas o aleadas, disminución que es paralela al incremento de la dureza que experimentan.

A esta altura del proceso las partículas elementales en forma lámina, que debido a su ductilidad seguían existiendo en etapas anteriores, ya han desaparecido siendo soldadas a otras partículas.

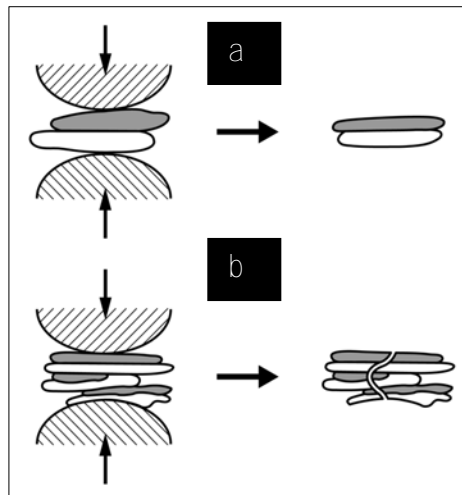


Figura 1.33. (a) Formación de partículas con morfología tipo sandwich tras la colisión de las bolas y (b) fractura de partículas.

d. Soldadura con orientación marcadamente desordenada

Las partículas o láminas que hasta ahora habían sido predominantemente lineales pasan a tomar formas esféricas. La aparición de esta estructura es debida a la soldadura de partículas sin ninguna preferencia en su orientación, a diferencia de los estados iniciales donde la tendencia de las partículas a formar láminas era superior, soldándose con sus ejes principales paralelos.

En este estado del proceso hay un incremento sustancial en la dureza del material con la disminución consecuente de la ductilidad, acompañando de un descenso en la proporción de partículas de gran tamaño.

A lo largo de estas tres etapas (2, 3 y 4), simplificadas para algunos autores como estado intermedio, se produce una íntima mezcla de los constituyentes que provoca el descenso de la distancia de difusión hasta rango micrométrico. Tanto la fractura como la soldadura son dominantes a lo largo de este estadio (Fig. 1.34), lo cual se puede observar por la orientación de las láminas en todas las direcciones, de forma que cuanto mayor es la cantidad de fracturas más fina es la estructura laminar.

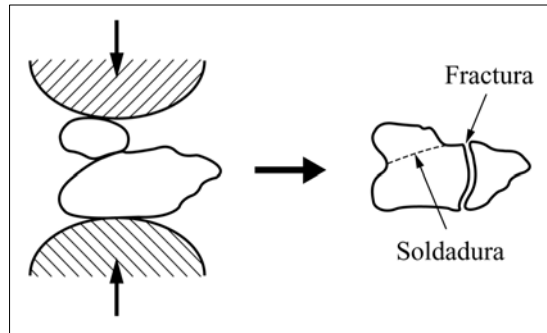


Figura 1.34. Soldaduras y fracturas sin dirección preferente.

e. Final o afino de la estructura, régimen permanente

A medida que avanza el proceso, hasta esta etapa, el producto se caracteriza por el crecimiento de la homogeneidad interna de todas las fracciones de tamaño. El tamaño de la partícula de polvo alcanza una distribución o estado estable que depende de la composición del sistema y de los parámetros del proceso.

No aparecen ya estructuras en forma de capas ya que estas llegan a ser tan finas ($<0.5 \mu\text{m}$) que desaparecen, dejando de ser visibles. En todas las partículas se ha alcanzado la composición química homogénea, dando lugar a una aleación correspondiente con la composición porcentual de la mezcla de polvo inicial. Una vez superada esta etapa, el proceso evoluciona únicamente a través de la disminución del tamaño de partícula del polvo y del afino de su microestructura, tanto mayor cuanto más se prolonga en el tiempo.

1.7.4. Efectos de los mecanismos de aleación en el polvo

Durante el proceso de molienda de alta energía, explicado en detalle en el apartado anterior, las partículas son, de manera repetitiva, aplanadas, soldadas en frío, fracturadas y nuevamente soldadas. La fuerte deformación a la que es sometida cada partícula de polvo se manifiesta en una gran variedad de defectos cristalinos tales como vacantes, dislocaciones, un mayor número de límites de grano. La presencia de tales defectos estructurales mejora la difusión de los elementos minoritarios en la matriz. Además, las nuevas características de la microestructura hacen que las distancias de difusión sean menores. Incluso no hay que olvidar como un ligero aumento de la temperatura durante el proceso de molienda (aunque se trate de minimizar al máximo siempre hay leves aumentos

locales de temperatura) ayuda a los procesos de difusión, y como consecuencia, tiene lugar una verdadera aleación de los elementos constituyentes ²⁰³.

Todo esto hace que la aleación mecánica sea tan empleada hoy día para la producción de una gran variedad de polvos ya que posibilita obtener combinaciones de diferentes metales y aleaciones que son imposibles de procesar por otras técnicas. Los tres sistemas que se suelen producir mediante aleación mecánica son los que se citan a continuación ^{202,203,204}:

- a) Sistemas dúctil-dúctil
- b) Sistemas dúctil-frágil
- c) Sistemas frágil-frágil

a. Sistemas dúctil-dúctil

Es la combinación ideal de materiales para el procesado por aleación mecánica. Benjamín sugirió que era necesario emplear al menos un 15% de componentes dúctiles para considerar que el polvo estaba aleado. La razón es que la verdadera aleación de los componentes se alcanza tras la acción repetida de la soldadura en frío y de la fractura que sufren las partículas de polvo. Si las partículas no presentan algo de ductilidad, la soldadura en frío no se produce ²⁰³.

Parece claro que la ductilidad de las partículas influye de manera crítica en el proceso de molienda, de manera que el fenómeno de soldadura será el predominante frente al proceso de fractura. En este tipo de sistemas se va a observar la formación de partículas aglomeradas, láminas que van desapareciendo con el tiempo de molienda, permitiendo así la obtención de un material muy homogéneo ²⁴⁵.

La aleación objeto de estudio en este trabajo es una aleación que se podría encuadrar dentro de este tipo de sistemas. Por tanto, todo el mecanismo de su evolución se verá en detalle en apartados posteriores.

b. Sistemas dúctil-frágil

Las técnicas pulvimetalúrgicas, a diferencia de las técnicas de colada, favorecen la buena distribución de las partículas de refuerzo en la matriz en el caso concreto de los materiales compuestos. Un paso clave para conseguir esta distribución adecuada es la mezcla del polvo de los constituyentes, ya que los

defectos que aparecen por una mala distribución del refuerzo pueden disminuir las propiedades finales del material.

La aleación mecánica, se considera un buen método para introducir partículas de refuerzo en la matriz, y permite asegurar una distribución homogénea de las partículas en el material consolidado, además de incrementar su resistencia mecánica y su dureza ²⁵⁹⁻²⁶¹.

Un ejemplo claro de estos sistemas es el caso de las partículas de óxido dispersas en una matriz dúctil. La evolución microestructural de este tipo de sistemas también fue descrita por Benjamin.

En las etapas iniciales de molienda las partículas del metal dúctil se aplanan por acción de la colisión entre bolas, mientras que las partículas frágiles se fragmentan. Estos fragmentos de partículas frágiles tienden a quedar ocluidas entre las láminas formadas por la deformación de las partículas dúctiles.

Cuando aumenta el tiempo de molienda la forma de las láminas, y por tanto la estructura de la partícula, se refina y los fragmentos de las partículas frágiles quedan uniformemente distribuidos entre las láminas. Un resumen del proceso es el que se muestra en la Figura 1.35.

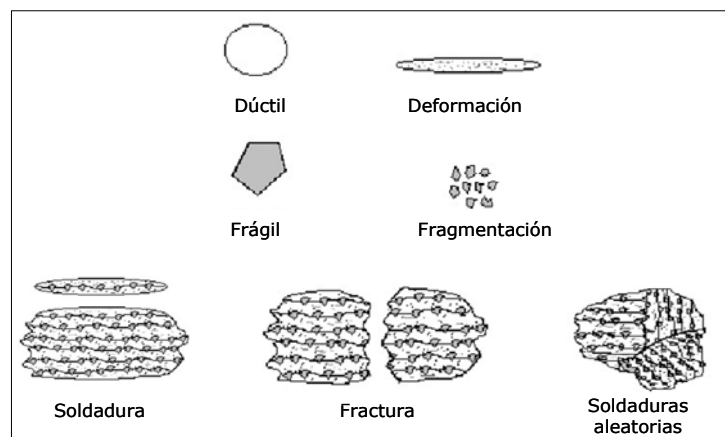


Figura 1.35. Aleación mecánica de un sistema dúctil-frágil ²³⁵

En este sistema, que se considere que se ha alcanzado la aleación de los componentes del polvo depende del límite de solubilidad en estado sólido que presente el componente frágil en la matriz dúctil.

Por otro lado, la molienda de alta energía permite romper la capa de óxido de aluminio de la superficie del polvo lo que da lugar, por tanto, a una dispersión homogénea del óxido en las aleaciones de aluminio. Es más, el carburo que se forma por reacción entre el aluminio y el carbono del agente controlador del

proceso, que es un componente indeseable en el caso de la colada, se consigue mediante aleación mecánica que esté disperso por el metal .

c. **Sistemas frágil-frágil**

Podría pensarse de manera intuitiva que la ausencia de componentes dúctiles evita la soldadura de las partículas y, por tanto, estas no llegan a alearse. Sin embargo, se ha demostrado como puede haber proceso de aleación en sistemas tales como Si-Ge y Mn-Bi.

Como se comentó en el apartado anterior, los componentes frágiles se fragmentan durante el proceso de molienda y su tamaño de partícula se reduce continuamente. Sin embargo, las partículas de tamaño muy pequeño se comportan como dúctiles y llega un momento a partir del cual no es posible reducir su tamaño, lo que se conoce como el límite de conminución.

Durante la molienda de un sistema frágil-frágil, se ha observado como el componente más duro (más frágil) queda embebido en el más blando (menos frágil). Los mecanismos considerados como posibles para dar lugar a la transferencia de material durante la molienda de componentes frágiles, incluyen la deformación plástica, que es posible debido a un aumento de la temperatura local, a las microdeformaciones en las zonas libres de defectos y/o a la deformación de la superficie.

*1.7.5. Variables del proceso*²⁰³

La aleación mecánica es un proceso complejo y por tanto implica la optimización de un gran número de variables para alcanzar la fase o microestructura deseada. Algunos de los parámetros más importantes que afectan a la constitución final del polvo son:

- Tipo de molino
- Tipo de vasija
- Velocidad de molienda
- Tiempo de molienda
- Tipo, tamaño y distribución de tamaños de las bolas de molienda
- Ratio bolas:carga
- Atmósfera de molienda
- Agente controlador del proceso

- Temperatura de molienda

A su vez, estas variables del proceso no son totalmente independientes entre ellas. Por ejemplo, el tiempo de molienda óptimo depende del tipo de molino, del tamaño de las bolas y de la temperatura a la cual se lleve a cabo la molienda. Estos factores se comentan con un poco más de detalle a continuación.

a. Equipo de molienda

Para realizar la molienda se necesita un equipo de molienda que está formado por la vasija, contenedor o molino y los cuerpos moledores, que en la mayoría de los casos son las bolas (Fig. 1.36).

En la actualidad se emplean una gran cantidad de molinos para llevar a cabo el proceso de molienda. Entre ellos cabe destacar los molinos horizontales convencionales, los molinos controlados por fuerzas magnéticas, los molinos de impactos, los molinos planetarios y los molinos denominados de alta energía o attritor. Lo que diferencia principalmente a unos molinos de otros es la energía que suministran al sistema así como su eficiencia relativa, que viene impuesta por la velocidad máxima que es capaz de alcanzar el sistema.

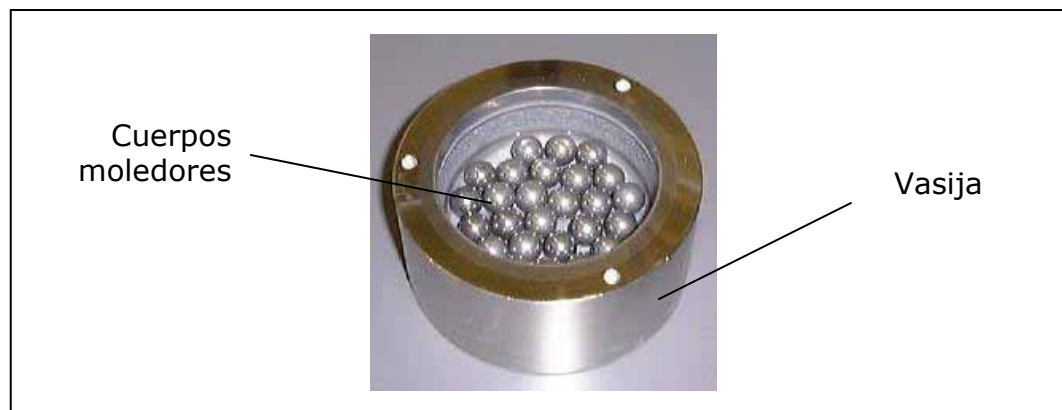


Figura 1.36. Equipo de molienda, compuesto por la vasija y por las bolas.

Analizando con un poco más de detalle el molino planetario, se trata de un molino frecuente en cualquier laboratorio debido a que necesita una cantidad muy pequeña de polvo para trabajar. El nombre del molino está relacionado con el tipo de movimiento, ya que la base donde están situados los contenedores (Fig. 1.37)

gira en una dirección y los contenedores giran en la contraria, rotando sobre su propio eje ^{203,245}.

Las fuerzas centrífugas creadas por ambos movimientos son suministradas al polvo y a las bolas. La velocidad de rotación de los contenedores es el doble que la velocidad del disco denominada "solar", considerada como la velocidad de la molienda.

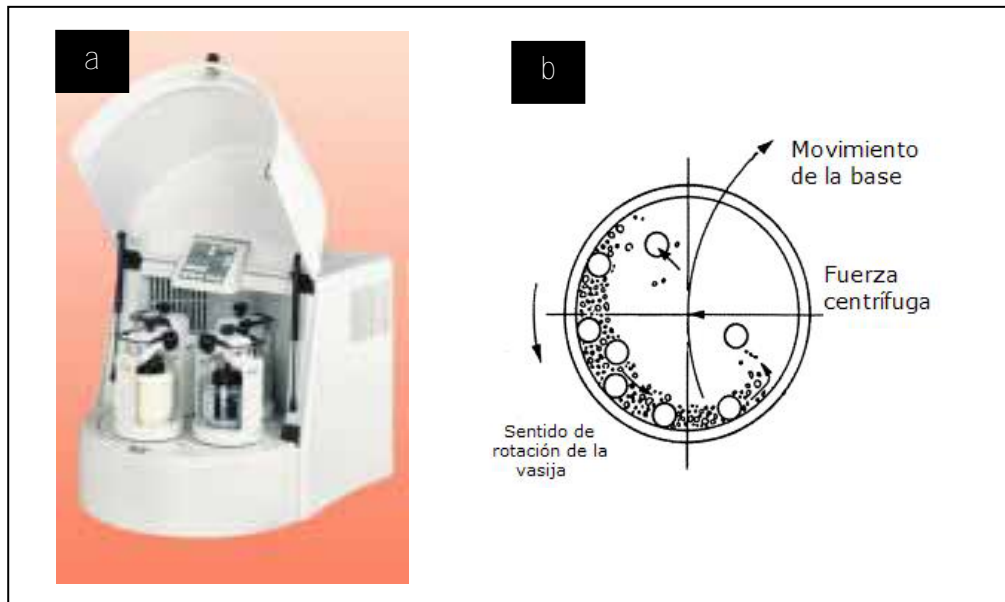


Figura 1.37. (a) Molino planetario y (b) movimiento de las bolas dentro del molino ^{203,245}.

Otro de los tipos de molino más comúnmente empleado, y con el que se fabrica el polvo objeto de estudio en este trabajo, es el molino de alta energía o attritor.

La principal característica de este molino son las hélices o espas que lleva en su interior y que son las responsables de proporcionar movimiento y velocidad a las bolas tal y como se muestra en es esquema de la Figura 1.38

En el caso de este tipo de molinos los cuerpos moledores son las hélices y las bolas. Por acción de las espas, las bolas son fuertemente aceleradas lo que confiere una alta energía de molienda al polvo, y hace que se denominen de alta energía y sean considerados como los óptimos para el proceso de aleación mecánica. El principal inconveniente que presentan los útiles de molienda, sea del tipo que sea el molino, es la contaminación final del polvo. La contaminación procede principalmente de la vasija y de los cuerpos moledores. En la mayoría de los casos los molinos están fabricados con acero inoxidable, con lo que las contaminaciones de hierro y cromo son muy comunes.

El origen de esta contaminación está en la soldadura del polvo a los útiles de molienda, de manera que cuando éste se fractura o arrastra por otras colisiones, se ha provocado la transferencia de hierro y de cromo al polvo. La identificación de los contaminantes se observa fácilmente mediante EDS.

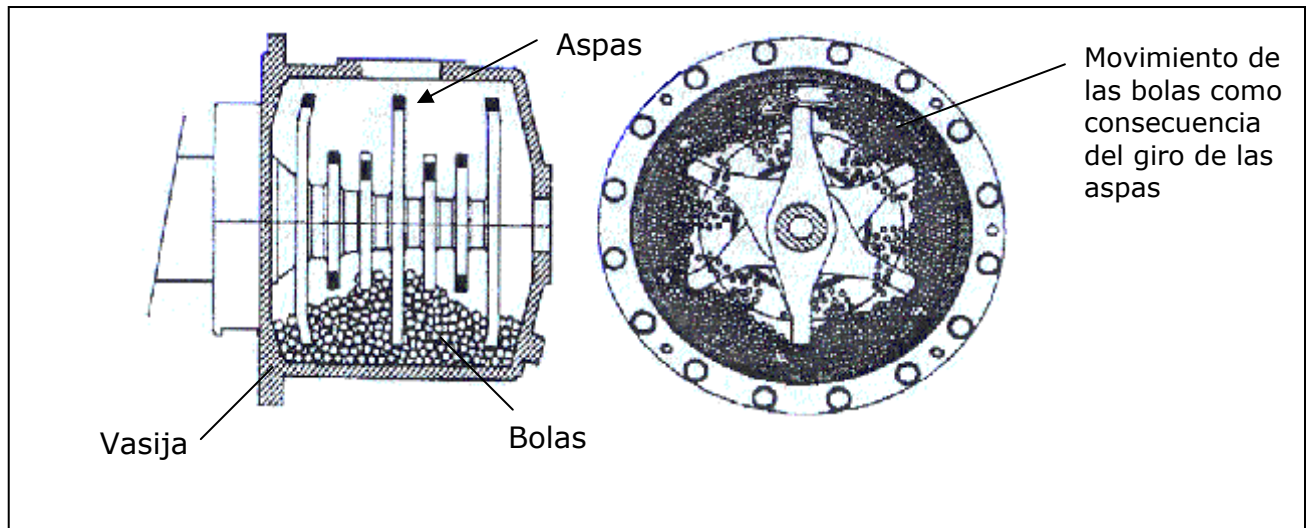


Figura 1.38. Esquema de un molino de alta energía o attritor (tipo Zoz) ^{203,245}.

Evitar este tipo de contaminación parece inevitable, más aún cuando se emplean mayores energías o mayores intensidades de molienda o tiempos de molienda más largos. Las alternativas para reducir la contaminación se basan en:

- Empleo de útiles de molienda endurecidos
- Empleo de útiles de molienda de composición similar a la mezcla de polvos
- Favoreciendo la soldabilidad del proceso, con lo cual se formaría una capa del material de partida sobre la superficie de los útiles de molienda, con el fin de que la contaminación sea del propio material.

b. Intensidad de la molienda

La intensidad de la molienda es uno de los parámetros más importantes del proceso de aleación mecánica y está directamente relacionada con la velocidad de molienda.

Parece claro que cuanto más rápido gire el molino, mayor será la energía que se suministrará al sistema, pero esta velocidad máxima tiene ciertas limitaciones que están relacionadas con el diseño del molino. Por ejemplo, en un molino convencional, el aumento en la velocidad de rotación aumentará la

velocidad con la que las bolas se mueven, hasta un valor crítico por encima del cual las bolas se quedarán inmovilizadas en el interior de la pared de la vasija y, al no caer, no ejercen la fuerza de impacto esperada. Por tanto, la velocidad máxima debería estar por debajo de este valor crítico, de manera que las bolas puedan ejercer la máxima energía de colisión al caer de la altura máxima.

Otra limitación de la intensidad de molienda está relacionada con el cambio de temperatura de la vasija. Una elevación en la temperatura de la vasija puede ser ventajosa en algunos casos donde la difusión se necesita para promover la homogeneización y la aleación del polvo. En otros casos, un aumento de temperatura puede ser perjudicial ya que aceleraría los procesos de transformación y daría lugar a la descomposición de soluciones sólidas supersaturadas o de las fases metaestables formadas durante el proceso de molienda. Además, las altas temperaturas favorecen la contaminación del polvo.

c. Ratio bolas/carga

El ratio bolas/carga, indicado siempre en peso, en uno es los parámetros más importantes en la aleación mecánica^{203,204,245-247}.

Su importancia se debe a que el número de colisiones por unidad de tiempo crece a medida que lo hace el número de bolas. El incremento en la frecuencia de colisión provoca, entre otras cosas, el incremento de la temperatura de molienda, lo que da lugar a una aceleración en los procesos de difusión.

El ratio bolas/carga varía entre el valor más bajo 1:1 hasta un máximo de 220:1. Sin embargo, normalmente se trabaja con un ratio de 20:1, que es el más empleado sobre todo con molinos de pequeña capacidad. En molinos de mayor capacidad se pueden emplear ratios de 50:1. Todo ello dependerá, como se acaba de comentar, de la capacidad que tenga el molino.

El ratio bolas/carga tiene un efecto importante en el tiempo que se necesita para alcanzar o bien una determinada fase o una determinada microestructura en el polvo que se va a moler. Cuanto mayor sea el ratio menores tiempos de molienda serán necesarios. La razón está relacionada con que a mayor número de bolas, en proporción a la cantidad de polvo, el número de colisiones por unidad de tiempo será mayor y, por tanto, se transferirá mayor cantidad de energía a las partículas de polvo, acelerando el proceso de aleación.

No obstante, no sólo se ve afectado el tiempo de molienda cuando se emplean ratios mayores, sino que también se modifican las características propias

del polvo como la microdureza. Se ha demostrado que la microdureza del polvo es mayor cuanto mayor es el ratio empleado debido al mayor número de colisiones, lo que provoca una mayor deformación plástica de las partículas del polvo.

d. Atmósfera de molienda

Para prevenir la oxidación y contaminación durante la aleación mecánica, el proceso generalmente se lleva a cabo en un molino que previamente ha sido desgasificado, y que está bajo presión y/o flujo de gas inerte ^{203,245-247}.

Como se ha mencionado anteriormente, no todos los equipos permiten que se pueda controlar la atmósfera.

Para llevar a cabo el proceso de molienda de alta energía, se recomienda el empleo de gases inertes tales como el argón o el helio. El argón de alta pureza es el gas que más se emplea en estos casos como atmósfera. Sin embargo, no es la única atmósfera empleada para la molienda de aleaciones de aluminio, ya que las atmósferas de amoníaco son muy efectivas a la hora de obtener polvo sinterizable y térmicamente estable ²⁶².

Pese a que las atmósferas inertes tienen como objetivo prevenir la oxidación de la molienda hay que destacar que no se consigue eliminar con ellas el contenido en oxígeno o hidrógeno que se encuentre ya en el polvo de partida.

Las condiciones óptimas de operación después del proceso de molienda contemplan también el empleo de atmósferas protectoras cuyo objetivo es controlar la oxidación del polvo. Este, al haber sido aleado mecánicamente, ve incrementada su superficie específica, favoreciendo la reacción con el oxígeno de la atmósfera, llegando a provocar en ocasiones su combustión espontánea.

e. Agente controlador del proceso (ACP)

En el caso concreto de la aleación que es objeto de estudio en este trabajo hay que tener en cuenta que el aluminio es un material muy dúctil y esta elevada ductilidad da lugar a que el polvo no pueda ser aleado mecánicamente, ya que el proceso se ve impedido por una excesiva soldadura en frío. El exceso de soldadura en frío evita la fractura de las partículas y, por tanto, el sistema no alcanza el equilibrio entre soldadura y fractura necesario para que la aleación mecánica se complete.

Para evitar la excesiva tendencia de algunos materiales a la soldadura, se emplean los denominados agentes controladores de proceso^{203,245-247,263-266}.

Los agentes superficiales y lubricantes, generalmente conocidos como ACP o PCA (Process Control Agent), son adsorbidos en la superficie de las partículas, ayudando a inhibir la excesiva tendencia a la soldadura y evitando la aglomeración, al disminuir la tensión superficial de los materiales sólidos.

Hay una amplia variedad de ACP que se añaden al polvo de partida. De entre ellos los más destacados son el benceno, microwax C, dodecano, etanol, acetato de etilo, grafito, heptano, hexano, metanol, octano, parafina, polieten glicol, ácido esteárico y el tetrahidrofurano entre otros.

Normalmente el porcentaje de ACP empleado en el proceso de aleación mecánica suele oscilar entre el 1 y 3 % de polvo en peso, dependiendo de las características del material así como de las condiciones de operación. De este modo, cuanto más dúctil es el material mayor es el porcentaje de ACP necesario.

Por otro lado, dependiendo del mayor o menor porcentaje de ACP incorporado a la mezcla inicial, mayor o menor será el tamaño final de las partículas de polvo una vez terminado el proceso de aleación mecánica. Con la evolución del proceso el tamaño de partícula presenta dos tendencias opuestas:

- (1) El tamaño de partícula tiende a crecer si el contenido en ACP empleado es inferior a un valor crítico, debido al efecto dominante de la soldadura en frío. Se estima que por debajo del 1% el proceso dominante es la soldadura.
- (2) El tamaño de partícula tiende a disminuir si el porcentaje en ACP es superior a un valor crítico debido al efecto dominante de los procesos de fractura. Contenidos superiores al 2% dan lugar al dominio de los fenómenos de fractura.

Es importante tener en cuenta que no hay un agente controlador del proceso universal. La naturaleza y la cantidad del ACP empleados durante la molienda determinan el tamaño final de la partícula de polvo, y su eficacia y cantidad depende de:

- a. La soldabilidad en frío de las partículas de polvo
- b. La estabilidad química y térmica del ACP
- c. La cantidad de polvo y el medio de atrición o molienda empleado
- d. La pureza del producto final deseado y su tamaño final

1.8. Efecto de la adición de trazas ^{142,154,158}

Por adición de trazas se entiende el hecho de añadir cantidades de un elemento por debajo de un 1% en peso y por encima de 0.01%. La adición de trazas de elementos a ciertos sistemas tiene como principal objetivo la obtención de un cambio en las propiedades del sistema al que se añade. Los resultados obtenidos tras la adición de trazas varían según el sistema en el que se empleen así como también varían los parámetros que se ven afectados.

A continuación se resumen los efectos producidos con la adición de trazas en ciertas familias de sistemas para terminar analizando con más detalle como se ven afectadas las aleaciones de aluminio, objeto central de estudio en este trabajo.

En concreto, si se analiza el fenómeno de la adición de trazas y su influencia sobre la etapa de sinterización se encuentra una gran cantidad de trabajos relativos a la fabricación de piezas cerámicas. La adición más destacada de esta familia de materiales es la adición de MgO a Al_2O_3 , que permite que se obtengan productos con densidad total.

Otro ejemplo lo constituye la adición de 0.25% de SrO a ZrO_2 , que se emplea para aplicaciones de desgaste en ambientes hostiles. Con la adición de SrO se consigue mejorar las propiedades mecánicas y prevenir el envejecimiento del material. Pero no sólo se añaden elementos traza a sistemas cerámicos; en la Tabla 1.5 se recogen cómo estos influyen en la sinterización de numerosos metales.

La mayoría de los elementos que se adicionan como trazas tienen como misión mejorar la densificación mediante la activación de la sinterización o mediante la modificación de las propiedades del líquido. Generalmente, los elementos que se adicionan son metales de transición aunque el boro, el fósforo y el gráfico también se emplean con frecuencia.

En cuanto a la adición de trazas a las aleaciones base aluminio, los efectos que produce varían dependiendo de la serie a la que se añadan:

- Serie 1xxx: Al. Se ha comprobado que las adiciones de Mg, Ca, Sr, Li, Sb y Bi mejoran las propiedades de las uniones por soldadura en vacío.

- Serie 2xxx: Al-Cu. En este caso la adición de In, Sn, Mg y Ag modifica la formación de precipitados y el proceso de envejecimiento artificial.

Para las aleaciones Al-Cu-Li se ha comprobado como la adición de In, Mg y Si estimula la precipitación y altera la morfología de los precipitados.

- Serie 6xxx: Al-Si. Tras la adición de Sr, Sb y Na se modifica la solidificación de la fase de Si para conseguir propiedades mecánicas mejoradas.
- Serie 7xxx: Al-Zn. La sinterización con fase líquida se mejora tras la adición de Pb, Sn o In a las aleaciones Al-Zn-Mg-Cu, ya que se produce la transformación de la fase líquida que pasa de formar las típicas piscinas a una película continua tras la adición de la traza.

Tabla 1.5. Efecto de las trazas metálicas en varios sistemas de aleaciones.

Sistema	Elemento traza	Efecto en el sistema
W	0.1% Pt, Pd o Ni	Activa la sinterización, mejorando la densificación
W	Pd	Mejora la resistencia a compresión
Mo	1.6% Pd, Rh, Ni, Co o Pt	Activa la sinterización mediante la formación de pequeñas vías de difusión entre partículas
W-Cu	0.35-0.5% Co o Fe	Se forma una gran zona de difusión entre las partículas de W que ayuda a la densificación
Fe	0.75% B o 0.1-0.5% P	Se activa la sinterización del hierro mediante la formación de una fase líquida eutéctica
Fe-Cu	Grafito	Modifica el ángulo diedro del sistema y por tanto reduce el hinchamiento
Fe-36%Ni	B	Mejora la ductilidad en caliente
Superalaleaciones base Ni	0.01% Zr + 0.009 B	Mejora la resistencia a la fluencia en un orden de magnitud
Ni-B	Cu, Ag, Al, Fe, W, Cr	Mejora la sinterización

1.9. Materiales Compuestos

Como se ha comentado en puntos anteriores, la historia y el origen de los materiales no puede separarse de la historia de la Humanidad. Si se analiza la evolución de la Humanidad según diferentes aspectos, ya sean éstos sociales, culturales ó técnicos, podremos observar que dicha evolución siempre ha estado condicionada por el descubrimiento de nuevos materiales.

Las edades de Piedra, del Cobre, del Bronce, del Hierro, constituyeron etapas en la historia de la Humanidad en las cuales el hombre, a través del conocimiento y manejo de nuevos materiales y técnicas, supo desarrollar nuevas estructuras políticas y sociales.

Al contrario de lo que se pudiera pensar, el concepto de material compuesto²⁶⁷ es tan antiguo como la naturaleza misma. Un buen ejemplo de ello lo podemos observar en la madera, la cual combina fibras de celulosa de estructura tubular con una matriz de lignina. Otro ejemplo de material compuesto confeccionado por el hombre en los inicios de la civilización lo constituyen las chozas de adobe y paja, moradas que sentaron las bases de las construcciones actuales ^{268,269}.

El secreto de los materiales compuestos reside en la elección de un sistema de matriz adecuado y su asociación al refuerzo, obteniéndose como resultado un nuevo material con cualidades diferentes, que no son alcanzables por cada uno de los materiales de partida de manera aislada ^{270,271}.

El reto actual de los materiales compuestos, en cualquiera de sus variantes, consiste en dar con las mejores asociaciones refuerzo-matriz, para proporcionar cada vez materiales con mejores prestaciones para el fin que son concebidos.

Dentro de la amplia variedad de materiales compuestos existentes, los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) emergieron dentro de un contexto donde la búsqueda de sistemas militares avanzados era el motor de impulso de la búsqueda de materiales con nuevas propiedades. Dentro de este paradigma, la búsqueda de precios más asequibles y de una comercialización más extensa fue la que propulsó el salto a su desarrollo comercial, partiendo de la experiencia adquirida en la ingeniería, producción y servicio de estos materiales en sus aplicaciones iniciales dentro del campo militar ^{272,273}.

Mientras que algunas de las aplicaciones más importantes de los MMCs ya se conocían, estos eran relativamente inmaduros, tecnológicamente hablando, a

principios de los años 70, cuando la recesión en muchos de los países desarrollados recortó los fondos destinados a investigación y desarrollo. A finales de esta década, el desarrollo y comercialización de estos materiales comenzó a cambiar. Fue ya en la década de los 80 cuando la investigación y el desarrollo de estos MMCs resurgió con fuerza. Este renacimiento fue incitado por los esfuerzos en el campo de los MMCs discontinuos, los cuales impulsaron su expansión ²⁷⁴⁻²⁷⁶.

Resultado de esto es la extensa variedad de sus aplicaciones comerciales a lo largo de las últimas dos décadas. Las aplicaciones más importantes están asociadas al sector del transporte, al sector aeroespacial ^{277,278}, al sector industrial y a las industrias de infraestructuras debido a las excelentes propiedades funcionales de estos materiales, de las que cabe destacar su uso con fines estructurales, su excelente resistencia al desgaste y sus características térmicas y eléctricas ^{279,280}. Su desarrollo ha implicado estudios sobre la compatibilidad entre refuerzo y matriz así como el control de las propiedades interfaciales, la búsqueda de técnicas que permitan su procesamiento primario y secundario capaces de controlar adecuadamente la distribución del refuerzo, las metodologías de diseño y la caracterización ²⁸¹.

1.9.1. Clasificación de los materiales compuestos ²⁶³

Antes de clasificar este grupo de materiales habría que comenzar por su definición. No hay una definición simple y clara que sea aceptada por la mayor parte de la comunidad científica.

Tomando una de las definiciones más extendidas; para que un material sea considerado como material compuesto, tiene que cumplir tres requisitos: tener una proporción razonable de las fases, que las fases que lo integran tengan propiedades muy diferentes y, por último, que el material resultante presente propiedades marcadamente distintas de los constituyentes que lo integran ^{245,246}.

De todo esto, y de manera intuitiva, se puede entender un material compuesto como un material formado por una matriz en la que se encuentra embebido el refuerzo, y es esta combinación la que le confiere al material unas excelentes propiedades mecánicas. Por tanto, y teniendo en cuenta lo anteriormente citado, los materiales compuestos se podrían clasificar tanto en función del tipo de matriz como en función del tipo de refuerzo.

a. Según su matriz

En un material compuesto a escala microscópica se pueden diferenciar dos componentes. El componente continuo y que en la mayor parte de la ocasiones es el mayoritario, es el que se considera la matriz del mismo.

De este modo, y clasificando los materiales compuestos según sea su matriz, se diferencian tres grandes familias de matrices:

- Metálica²⁸², de modo que los materiales de los que son constituyentes se denominan materiales compuestos de matriz metálica (MMCs).
- Cerámica²⁸³, apareciendo la segunda gran familia que son los materiales compuestos de matriz cerámica (CMCs)
- Polimérica²⁸⁴, que da nombre a la tercera gran familia, los materiales compuestos de matriz polimérica (PMCs)

Los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) son aquellos materiales cuya matriz es un metal o una aleación y pueden estar reforzados por partículas, whiskers o fibras metálicas. Han sido desarrollados principalmente para componentes aeroespaciales y motores de automoción.

Puesto que la importancia de este tipo de materiales en este trabajo es alta, se dedica el resto del apartado a detallar características y propiedades de estos materiales.

Los materiales de matriz cerámica (CMCs) se caracterizan por presentar un elevado valor de dureza así como de módulo elástico si se comparan con el resto de las familias de materiales compuestos. Sin embargo, y pese a estas características, la falta de tenacidad es su principal inconveniente.

Otra de sus características más importantes es la de mantener sus propiedades a temperaturas muy elevadas, que solo ocurre si el refuerzo presenta el mismo comportamiento. Este hecho limita los refuerzos a emplear dependiendo de la aplicación que se quiera para el material, ya que si se limita por ejemplo el empleo de refuerzos metálicos en este tipo de materiales cuando se busque un incremento de tenacidad.

Los cerámicos más empleados como matriz en este tipo de materiales son la alúmina, los nitruros, los carburos, los vidrios y el carbono.

Por último, los materiales compuestos de matriz polimérica (PMCs) son aquellos materiales en los cuales la matriz está constituida por un polímero y el refuerzo es algún tipo de fibra, ya sea sintética o inorgánica.

Para la consolidación de esta familia de materiales no se necesitan ni presiones ni temperaturas elevadas lo que simplifica los equipos de trabajo y los procesos, extendiéndose así la aplicación de estos compuestos, lo que se convierte en su principal ventaja. Dadas sus particulares características, pueden ser moldeados con absoluta libertad de formas. Como principales inconvenientes, su baja temperatura de trabajo y su alto coeficiente de expansión térmica, que da lugar a una baja estabilidad dimensional.

Destacan entre éstos los materiales compuestos termoestables, con sus principales grupos de matrices, las resinas poliéster, viniléster, epoxi, y fenólicas; y, como materiales de refuerzo, las fibras de vidrio, las aramidas (kevlar) y las de carbono, tomando la forma de numerosos tipos de estructuras textiles simples o combinadas.

b. Según su refuerzo

El refuerzo, también conocido como fase dispersa, que en la mayoría de los casos es el componente minoritario, es el responsable de mejorar las propiedades mecánicas de la matriz y generalmente suele ser más duro, fuerte y rígido que el material que conforma la matriz.

La eficacia del refuerzo viene determinada principalmente por la geometría del mismo, puesto que las propiedades mecánicas del compuesto dependen de la forma y de la dimensión del refuerzo.

Tradicionalmente, según la geometría del refuerzo estos se clasificaban en reforzados con partículas²⁸⁵ y reforzados con fibras²⁸⁶, pero en la actualidad los whiskers están emergiendo como otro grupo diferenciado, y que anteriormente se incluía dentro de las fibras cortas.

Las partículas se caracterizan porque su forma puede ser esférica, cúbica o cualquier geometría regular o irregular además de presentar aproximadamente las mismas dimensiones en todas las direcciones del espacio. Se busca que su distribución sea desordenada dentro de la matriz, de modo que se produzca un incremento isotrópico de las propiedades²⁸⁷.

Por otro lado, las fibras se caracterizan por tener su longitud mucho mayor que su sección, de modo que es sólo en una dirección del espacio donde se consiguen niveles muy elevados de propiedades. Generalmente los diámetros de las fibras más empleadas se caracterizan por ser de 3 y 5 μm , mientras que el parámetro que más se modifica de un material a otro es su longitud, empleándose

fibras largas (o continuas) o fibras cortas (o discontinuas) dependiendo del tipo de propiedades que se necesiten.

Dentro de las fibras aunque hoy en día se consideran como un grupo diferenciado están los whiskers²⁸⁸, que se presentan como fibras monocristalinas prácticamente libres de defectos. Los diámetros de este tipo de fibras van desde 0.1 a 1 μm , y sus longitudes alcanzan hasta varias decenas de micras, de modo que se consideran un refuerzo discontinuo de elevado ratio longitud/diámetro. Este elevado ratio le confiere una mayor resistencia ya que presentan muy pocos defectos para iniciar la fractura, lo que los convierte en materiales muy atractivos para la industria Pulvimetalúrgica²⁸⁹. Carburos²⁹⁰, nitruros²⁹¹ y óxidos²⁹² son las principales composiciones de estos whiskers.

Dentro de las principales limitaciones de este tipo de refuerzo está su elevado coste y la pérdida de propiedades debidas a su manipulación durante operaciones secundarias así como su toxicidad.

*1.9.2. Materiales compuestos de matriz metálica*²⁹³⁻²⁹⁸

Como se ha comentado en el punto anterior, los materiales compuestos de matriz metálica se van a estudiar de forma más extensa en este apartado.

Los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) son combinaciones artificiales de un refuerzo, que en la mayoría de los casos es un compuesto no metálico (como un óxido, un carburo o un nitruro) y un metal base que constituye la matriz. Los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) se pueden clasificar a su vez en función del tipo de refuerzo que se emplee, si bien en este trabajo sólo se va profundizar en los que están reforzados con partículas.

Por otro lado, y considerando la gran importancia económica que presentan las industrias de alto volumen de mercado como son el sector de la automoción y aeroespacial, los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) son parte de los nuevos materiales más prometedores, ya que pueden satisfacer los nuevos requerimientos ingenieriles propiciados por normas gubernamentales o estándares de calidad (principalmente baja densidad y excelentes propiedades mecánicas). De esta manera, por ejemplo, el peso del vehículo puede ser reducido para mantener un bajo consumo de combustible. Entre otros de los beneficios o ventajas que se reconocen a estos materiales se encuentran: una mejora en el funcionamiento del motor, una reducción del ruido y vibraciones así como la necesidad de un menor mantenimiento.

1.9.3. *Propiedades y ventajas de los MMCs reforzados con partículas*^{245,299-303}

El empleo de partículas como refuerzo no proporciona propiedades finales tan destacadas como las que se obtienen cuando se refuerza con fibras^{271,272}. La ventaja que presenta el empleo de partículas frente a las fibras es su menor coste de fabricación y un mayor abanico de aplicaciones aunque sus propiedades físicas y mecánicas sean algo menores.

En cuanto al contenido en refuerzo^{282,283 284}, se sabe que el aumento en la cantidad de refuerzo da lugar a una mejora en sus propiedades, ya que se incrementan su dureza, su módulo elástico y su resistencia a tracción, aunque bajan propiedades como su tenacidad y su ductilidad.

En lo que se refiere a la forma y al tamaño del refuerzo^{282,283 284}, es de esperar que los whiskers presenten mejores propiedades que las partículas debido a su mayor resistencia y a su mayor ratio longitud-diámetro, que da lugar a una transferencia de carga más eficiente. Asimismo, hay estudios que relacionan una reducción del tamaño de refuerzo con unas mejores propiedades, encontrándose mejoras en el límite elástico y la resistencia a tracción, aunque, sin embargo, disminuyen el alargamiento y la ductilidad.

Entre las propiedades de los materiales compuestos reforzados con partículas más destacadas cabe resaltar:

Elevada rigidez específica. Es el ratio entre el módulo de elasticidad y la densidad. Se consigue un aumento del módulo elástico con el aumento de la cantidad de refuerzo cerámico sin llegar a alterar de forma crítica la densidad final del material compuesto.

Resistencia específica. La resistencia a tracción de un material se mejora siempre que se tenga una buena unión en la intercara matriz-refuerzo. Una mala unión en la intercara dará lugar a una caída en las propiedades, llegándose a obtener valores por debajo de los característicos de la matriz sin reforzar.

Resistencia al desgaste. La influencia de la adición del refuerzo en las propiedades tribológicas del material es bien conocida. A la hora de explicar el comportamiento a desgaste de un material compuesto hay que tener en cuenta el comportamiento de la matriz y del refuerzo además de considerar la interfase entre ambos. Generalmente, el comportamiento de estos materiales suele explicarse a través de las teorías de adhesión y delaminación.

Así, aunque la dureza del material compuesto en su conjunto sea superior a la de la matriz sin reforzar, en muchas ocasiones el comportamiento frente al

desgaste no es tan bueno como cabía esperar ya que la pérdida de material no se produce por desgaste adhesivo sino por delaminación de capas en su estructura, con lo que la pérdida de material es mucho mayor. Además, en muchas ocasiones el refuerzo es fracturado o arrancado, dando lugar a un mayor desgaste de la matriz. Sin embargo, no todo son inconvenientes; por ejemplo, la presencia del refuerzo disminuye la deformación del material que se desgasta y, a medida que aumenta el tamaño y el contenido en refuerzo, aumenta la resistencia a desgaste.

Propiedades a alta temperatura. El incremento en la rigidez observada en los MMCs a elevadas temperaturas se debe a la incorporación del refuerzo cerámico, ya que estos tienen la capacidad de mantener sus propiedades mecánicas a elevadas temperaturas.

Propiedades físicas. Propiedades como la expansión térmica se reducen, otras como la conductividad térmica se mantiene como la que presenta la matriz. Estas características los hacen muy atractivos para aplicaciones en las que se necesite estabilidad dimensional.

Isotropía. Esta es la principal ventaja que presentan los MMCs reforzados con partículas frente a los reforzados con fibras.

1.9.4. Problemas y dificultades de los MMCs reforzados con partículas ^{245,292,304-306}

Los principales inconvenientes que vienen asociados al empleo de estos materiales compuestos son:

1. La disminución en la ductilidad va asociada con la fractura del refuerzo y la formación de huecos en la intercara entre el refuerzo y la matriz. El refuerzo presenta numerosos puntos de inicio y propagación de grietas, lo que trae como consecuencia una menor tenacidad.

2. La mecanización de los materiales compuestos no es sencilla ya que se necesita una tecnología no convencional, como por ejemplo el empleo de corte con diamante debido a sus propiedades.

3. La soldadura degrada, por lo general, al material compuesto.

4. Durante el reciclado, una pequeña pieza fabricada de material compuesto podría contaminar una gran cantidad de aluminio, aunque en realidad no produce ningún daño en el flujo del aluminio secundario reciclado, ya que los procesos convencionales pueden separar las partículas de refuerzo.

5. El elevado coste que tiene la fabricación de un material compuesto constituye uno de los principales inconvenientes. Se necesitan precios de obtención

menores para que puedan ser competitivos en el mercado. Gracias a los avances en los métodos de fabricación y al empleo de técnicas como la Pulvimetalurgia, poco a poco se va consiguiendo que se fabriquen a bajo coste y con el empleo de tecnologías sencillas.

6. La producción comercial necesita que las piezas de material compuesto se fabriquen de manera reproducible. Las tecnologías y los procesos deben ser desarrollados para prevenir los problemas típicos asociados a los MMCs.

7. El principal problema de los materiales reforzados con partículas es la tendencia que estas presentan a formar aglomerados, y que repercute directamente en el deterioro de sus propiedades mecánicas. Estos aglomerados dan lugar a un crecimiento progresivo de los defectos en el material cuando este se somete a un esfuerzo, causado por una fractura de las partículas o por una decohesión de las intercaras. El defecto también se produce por el crecimiento de huecos preexistentes, generalmente situados en los grupos o aglomerados de partículas.

Así, al estudiar el fallo prematuro que se produce en numerosos compuestos podría hablarse de un cambio en el mecanismo dominante que va desde la fractura de las partículas de refuerzo a la formación y crecimiento de huecos en las regiones de elevado contenido en partículas, en los aglomerados.

El número de defectos por partícula (ya sean externas o internas) crece con el tamaño de partícula, de manera que partículas de tamaño mayor son más susceptibles de fractura que las partículas de tamaño menor.

La aglomeración de partículas de refuerzo se debe a factores geométricos; a diferencias de tamaño entre las partículas de polvo de la matriz y refuerzo, a diferencias entre densidades e incluso al desarrollo de cargas electroestáticas entre las partículas.

Cabe destacar que, tras su consolidación, algunos materiales compuestos exhiben propiedades que son inferiores a las estimadas por la regla de las mezclas, lo que puede deberse tanto a defectos que presentan los materiales de partida como a etapas del proceso de fabricación. Para explicar estas desviaciones se apuntan causas del tipo:

- Forma incorrecta de las partículas
- Formación de huecos y cavidades entre partículas durante la consolidación
- Formación de productos de reacción a temperaturas elevadas
- Crecimiento de grietas preexistentes en el refuerzo al ser sometido a elevados esfuerzos

- Fallo prematuro debido al exceso de concentración de tensiones provocado por la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica.

1.9.5. *Materiales compuestos de matriz metálica base aluminio reforzados con partículas y su obtención vía Pulvimetalúrgica*

Los procedimientos modernos de diseño tienden a incrementar la eficiencia estructural a través de reducciones en el peso o de incrementos en la relación resistencia/peso, conocida como resistencia específica. Los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) presentan propiedades físicas y mecánicas muy interesantes, tales como mayores módulos específicos, resistencias y estabilidad dimensionales superiores a las correspondientes matrices sin reforzar. Las propiedades físicas, mecánicas, tribológicas y químicas que pueden obtenerse con MMCs los han convertido en candidatos muy atractivos para ser empleados en la industria aeroespacial, automotriz y en otras numerosas aplicaciones. Recientemente, los MMCs reforzados con partículas^{307,308,309} han atraído la atención de los investigadores debido a su bajo coste y sus propiedades isotrópicas características.

Un amplio grupo de los trabajos de investigación sobre MMCs se ha dirigido al aluminio y sus aleaciones como materiales constituyentes de la matriz. La combinación de baja densidad (deseable en estructuras espaciales, aeronáuticas y automotrices), buena resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas aceptables, ha hecho de las aleaciones de aluminio y de algunos materiales compuestos en los que son empleados como matrices, un grupo muy popular de materiales³¹⁰⁻³¹³.

Por otra parte, el punto de fusión del aluminio y sus aleaciones^{76,77,78,79} es lo suficientemente alto como para satisfacer muchos requerimientos de aplicación y al mismo tiempo lo suficientemente bajo como para que su procesado en la elaboración de materiales compuestos no presente complicaciones severas. La alta conductividad térmica del aluminio^{76,77,78,79} es una propiedad deseable en algunas aplicaciones como disipadores electrónicos de calor y estructuras espaciales; sin embargo, este material tiene la desventaja de su elevado coeficiente de expansión térmica comparado con otros metales, tales como el cobre o el volframio.

Una forma efectiva de reducir el coeficiente de expansión térmica del aluminio consiste en añadir algún refuerzo, a fin de formar un material compuesto

de matriz de aleación de aluminio (AMC). De aquí que el agente de refuerzo ideal para muchas aplicaciones tenga una baja densidad, bajo coeficiente de expansión térmica y una elevada conductividad térmica; condiciones que satisfacen algunos cerámicos.

El primer paso en la secuencia de fabricación de MMCs reforzados con partículas es la selección adecuada del refuerzo y de la aleación de la matriz. En la mayoría de los casos, los principales criterios de selección involucran cuatro aspectos fundamentales: desempeño, fabricabilidad, coste y disponibilidad. Mientras que los requerimientos de propiedades físicas y mecánicas pudieran limitar las alternativas de selección, la reactividad química de los refuerzos cerámicos, ya sea durante el procesado o durante el servicio, frecuentemente determinará la combinación final refuerzo-matriz.

Los materiales de refuerzo en forma de partículas más empleados son los carburos³¹⁴ y los óxidos³¹⁵. Los nitruros³¹⁶ aparecen como materiales de refuerzo con ventajas importantes sobre los refuerzos tradicionales debido a la baja reactividad a elevadas temperaturas con el aluminio, que promueve el mejor comportamiento mecánico de la intercara matriz/refuerzo en aquellas aplicaciones a temperaturas relativamente altas en donde se presentan fenómenos de superplasticidad y fractura, fundamentalmente dúctil. Una de las desventajas en el uso de carburo de silicio como refuerzo a altas temperaturas la presenta la formación de carburo de aluminio, lo que ocasiona excesiva fragilidad de la intercara matriz/refuerzo y el descenso de las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Los materiales Al/Al₂O₃ tienen, en general, menor resistencia y ductilidad que los materiales reforzados con las mismas fracciones volumétricas de SiC, ya que la reacción entre la matriz y el refuerzo puede dar lugar a en la formación de estructuras que afectan la resistencia de la intercara y al contenido de Mg en la matriz; por lo que el empleo de nitruros como material de refuerzo constituye una forma efectiva de evitar las reacciones indeseables, conservando al mismo tiempo resistencias aceptables²⁴⁵.

En cuanto a la aleación utilizada como matriz, las aleaciones Al-Mg-Si²⁶² se emplean extensamente en productos de colada, forjados y extruídos debido a que exhiben combinaciones de propiedades que las hacen adecuadas para un gran número de aplicaciones; al poseer una resistencia moderadamente alta después de haberse sometido a tratamiento térmico (generalmente T6), una buena resistencia a la corrosión y excelente conformabilidad. Todo lo anterior las hace más adecuadas que las aleaciones de las familias 2xxx y 7xxx²⁶² para muchas

aplicaciones, ya que, aunque la resistencia de éstas sea mayor, tienen una menor capacidad de conformado plástico (lo que implica mayores costes y complejidad de manufactura) y menor resistencia a la corrosión (lo que implica mayores costos de mantenimiento).

Entre los requisitos que debe satisfacer un proceso para obtención de AMCs con refuerzo en forma de partículas se pueden mencionar:

- Incorporar el refuerzo sin fracturarlo.
- Consolidar el compuesto con una mínima degradación del refuerzo.
- Mantener una adecuada distribución de las partículas.
- Alcanzar una alta densidad en el compuesto.
- Permitir tratamientos térmicos posteriores.
- Minimizar la variabilidad del producto, garantizando estándares de calidad.
- Posibilitar la producción en serie.
- Posibilitar procesos de unión (soldadura).
- Mantener costes competitivos.

La obtención de AMCs reforzados con partículas (Al_2O_3 , Si_3N_4 , etc.) mediante técnicas PM está cobrando cada día más importancia ^{245,246,301}.

Uno de los aspectos determinantes en las propiedades finales de los materiales compuestos es, tanto el tamaño, como la distribución de los refuerzos en la matriz metálica. Normalmente, para aumentar la resistencia y la ductilidad de los materiales compuestos se emplean grandes cantidades de refuerzo de tamaño pequeño, pero aparece un gran problema asociado a esta práctica, que es una mala distribución dentro de la matriz. Esta falta de homogeneidad en la distribución del refuerzo da lugar a un detrimento en las propiedades físicas y mecánicas del material tal y como se ha comentado anteriormente.

Mediante las técnicas PM se pueden obtener materiales compuestos reforzados con partículas que presenten una distribución homogénea del refuerzo a pesar de las diferencias entre el polvo que va a constituir la matriz y las partículas de refuerzo.

Debido a la importancia que tiene la distribución homogénea del refuerzo en las propiedades finales del material compuesto, cada día son más los estudios que se vienen realizando con el objetivo de mejorar las etapas de mezclado y homogeneización:

- Elección adecuada del refuerzo de forma que su densidad sea lo más próxima a la del metal constituyente de la matriz

- Elección adecuada del tamaño del polvo, tanto de matriz como de refuerzo, de forma que se encuentren dentro de una misma fracción granulométrica
- Empleo de desaglomerantes que neutralicen la carga superficial de las partículas
- Secado del polvo antes del mezclado para evitar la posible influencia de la humedad
- Empleo de la aleación mecánica como método de mezcla

Otra de las ventajas que ofrece la PM como vía de obtención de estos materiales frente a otros métodos de obtención es la libertad de elección de matriz y refuerzo, ya que permite el empleo de matrices que no pueden ser obtenidas por metalurgia convencional.

Por último, es importante tener en cuenta que el hecho de que el proceso PM sea en estado sólido elimina el riesgo de que se formen compuestos entre la matriz y el refuerzo que deterioren sus propiedades como ocurre en el caso de emplear otros métodos de fabricación convencional.

1.9.6. Materiales compuestos base aluminio: aplicaciones más destacadas 317,318

La mayor parte de los materiales compuestos que se fabrican en la actualidad, tanto en investigación como para aplicaciones industriales están basados en el aluminio y sus aleaciones. Esto se debe a las características propias del aluminio, entre las que destaca su ligereza, primer requisito en la mayor parte de las aplicaciones de los materiales compuestos. Las aleaciones base aluminio se emplean como se expuso en el apartado 1.4 y 1.6 en un amplio rango de aplicaciones desde la industria de la automoción a la industria aeroespacial, en equipamiento deportivo, en envasado de alimentos, etc. Por ello no es de extrañar que la industria aeroespacial³¹⁹ y automovilística³⁰⁷ estén especialmente interesadas en los materiales compuestos base aluminio (AMCs), ya que presentan una excelente combinación de propiedades como es su elevada resistencia y rigidez específica, su resistencia a desgaste y, sobre todo, su excelente comportamiento a elevadas temperaturas.

No hay que olvidar que no solo los materiales compuestos base aluminio compiten por una posición de privilegio en estos mercados. Los materiales compuestos base titanio y base magnesio constituyen una fuerte competencia,

aunque los AMCs presentan una serie de características que le permiten estar en la cabeza del mercado como es principalmente su coste.

En cuanto a las aplicaciones de estos materiales, estos se encuentran en una gran cantidad de ámbitos:

a. Automoción³²⁰⁻³²²

En el sector automovilístico son numerosos los vehículos que cada vez van incorporando más piezas de materiales compuestos base aluminio. Un ejemplo lo constituye la aleación Al-Si reforzada con 5-10% de partículas de SiC, que se emplea en pistones de compresión de piezas que forman parte del aire acondicionado de un coche.

La aleación Al-12%Si se caracteriza por ser una aleación de bajo coeficiente de expansión térmica que la hace ideal para este tipo de aplicaciones, pero presenta un gran inconveniente que es su baja resistencia tanto a tracción como desgaste. Por ello, el SiC es un buen candidato para reforzar a la aleación base y conferirle las propiedades requeridas para la aplicación de esta pieza. La ruta PM parte de la compactación en caliente seguida de extrusión y forja³¹⁰. El resultado son las piezas que se muestran en la Figura 1.39.

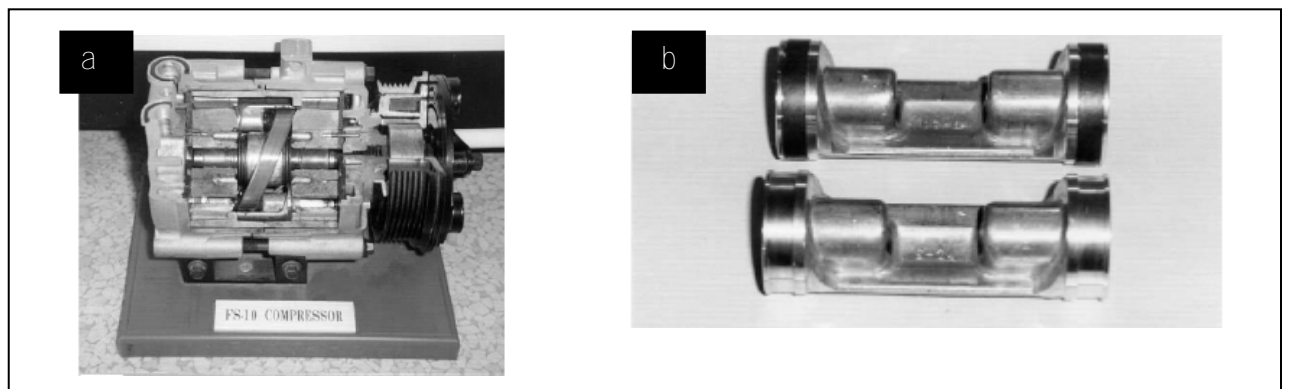


Figura 1.39. (a) Compresor de aire acondicionado de coche y (b) pistones de compresión, ambos obtenidos a partir de la consolidación por vía pulvimetalúrgica de una aleación Al-Si/SiC_p³¹⁰.

Otra de las aplicaciones de los materiales compuestos base aluminio se encuentra en el motor Porsche Boxster y el 911, concretamente en las mangas de los cilindros del motor 2ZZ-GE, actualmente fabricado por Yamaha.

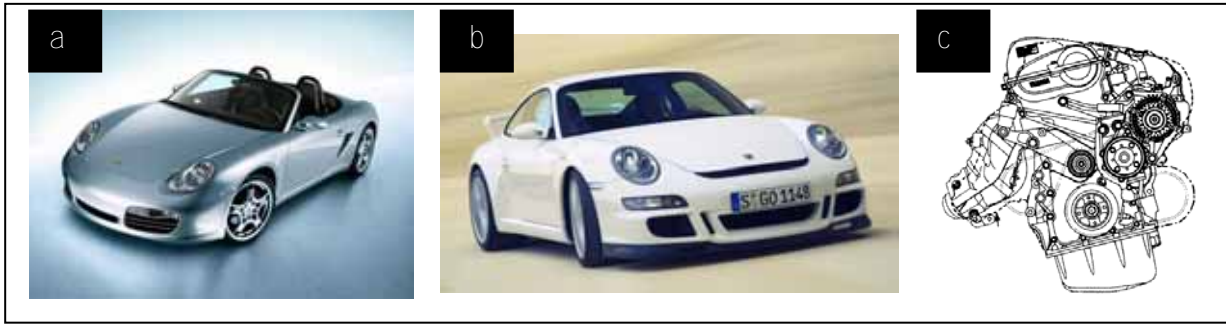


Figura 1.40. (a) Porsche Boxster, (b) Porsche 911 y (c) motor 2ZZ-GE.

b. Equipamiento deportivo

La compañía Specialized Bicycles³²³ ha venido empleando los AMC's en la mayor parte de sus productos de alto rendimiento. Tanto marcos, como gran parte de las piezas que componen el sistema de cambios, están fabricados con materiales compuestos base aluminio de la serie 6xxx.

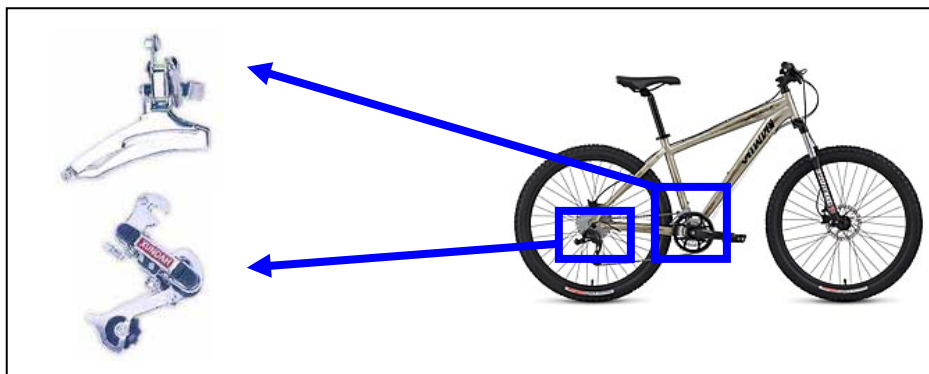


Figura 1.41. Componentes de bicicletas fabricados con materiales compuestos base aluminio.

- 1 Stone J., *Technology, Society, and the Infantry Revolution of the Fourteenth Century*, The Journal of Military History, 68 (2004) 361-380
- 2 Cañizares-Esguerra J., *Iberian Science in the Renaissance: Ignores how much longer?*, Perspectives on Science, 4-1 (2004) 86-124
- 3 Lucas, A.R., *Industrial Milling in the Ancient and Medieval Worlds*, Technology and Culture, 46 (2005) 1-30
- 4 Kranzberg, M. and Smith C.S., *Materials in History and Society Part I*, Materials Science and Ingenieering; Its Evolution, Practice and Prospects, 22-1 (1989) 164-166
- 5 Leszek A. Dobrzański, *Significance of materials science for the future development of societies*, Journal of Materials Processing Technology, 175 1-3 (2006) 133-148
- 6 Richard R. N., *The market economy, and the scientific commons*, Research Policy, 33 (2004) 455-471
- 7 Schwartz L.H., Glotzer S.C., Hall D.E., Roosen A.R., Warren J.A., *Materials science in the information age*, Technology in Society, 18-2 (1996) 151-164
- 8 Uskoković V., *Nanotechnologies: What we do not know*, Technology in Society, 29-1 (2007) 43-61
- 9 Caruthers S.D., Wickline S.A., Lanza G.M., *Nanotechnological applications in medicine*, Current Opinion in Biotechnology, 18-1 (2007) 26-30
- 10 Kohn J., Welsh W.J., Knight D., *A new approach to the rationale discovery of polymeric biomaterials*, Biomaterials, 28-29 (2007) 4171-4177
- 11 John M.J., Thomas S., *Biofibres and biocomposites*, Carbohydrate Polymers, 71-3 (2008)343-364
- 12 Kuznik F., Virgone J., Noel J., *Optimization of a phase change material wallboard for building use*, Applied Thermal Engineering, 28 11-12 (2008) 1291-1298
- 13 Krzesińska M., Zachariasz J., Muszyński J., Czajkowska S., *The thermal decomposition studies of solid iron bamboo (Dendrocalamus strictus) – potential precursor for eco-materials*, Bioresource Technology, 99-11 (2008) 5110-5114
- 14 Roubicek V., Raclavska H., Juchelkova D., Filip P., *Wear and environmental aspects of composite materials for automotive braking industry*, Wear, 265 1-2 (2008)167-175
- 15 Munson R., *Recycling Energy: How Industry Is Leading a Clean-Technology Revolution*, The Electricity Journal 20-7 (2007) 79-85
- 16 Orsato R.J., Wells P., *U-turn: the rise and demise of the automobile industry*, Journal of Cleaner Production, 15 11-12 (2007) 994-1006
- 17 Presting H., König U., *Future nanotechnology developments for automotive applications*, Materials Science and Engineering: C, 23 6-8 (2003) 737-741
- 18 Vivian W.Y., *Economic comparison of concrete recycling: A case study approach*, Resources, Conservation and Recycling, 52-5 (2008) 821-828
- 19 Ragan G.A., *Innovative recycling options for biomedical research facilities*, Journal of Chemical Health and Safety, 14-6 (2007) 17-20

- 20 Zucchetti M., El-Guebaly L.A., Forrest R.A., Marshall T.D., Taylor N.P., Tobi K., *The feasibility of recycling and clearance of active materials from fusion power plants*, Journal of Nuclear Materials, 367-370 (2007) 1355-1360
- 21 Probabilistic Engineering Mechanics, *Probability and Materials: from Nano- to Macro-Scale: A summary*, 21- 3 (2006) 193-199
- 22 Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N., P *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*, Progress in Polymer Science, 32 (2007) 352-418
- 23 Olson G. B., *Beyond discovery: design for a new material world*, Calphad, 25-2 (2001) 175-190
- 24 Karden E., Shinn P., Bostock P., Cunningham J., Schoultz E., Kok D., *Requirements for future automotive batteries – a snapshot*, Journal of Power Sources, 144- 2 (2005) 505-512
- 25 Metal Powder Report, *Electric car revolution brings fresh PM challenges*, 51-1 (1997) 22-23
- 26 Bayraktar E., Kaplan D., Grumbach M., *Application of impact tensile testing to spot welded sheets*, Journal of Materials Processing Technology, 153-154 (2004) 80-86
- 27 Feraboli P., Masini A., *Development of carbon/epoxy structural components for a high performance vehicle*, Composites Part B: Engineering, 35-4 (2004) 323-330
- 28 Davies G., *The role of demonstration, concept and competition cars*, Materials for Automobile Bodies, (2003) 99-129
- 29 Allen J.E., *Quest for a novel force: a possible revolution in aerospace*, Progress in Aerospace Sciences, 39-1 (2003) 1-60
- 30 Felix H. A. J., Vloemans M.P.F., *Innovation and the materials revolution*, Technovation 17- 10 (1997) 549-556
- 31 Wood J., *The top ten advances in materials science*, Materials today, 11 1-2 (2008) 40-45
- 32 Ogumi Z., *New materials science for forthcoming sustainable society*, Science and Technology of Advanced Materials, 7-6 (2006) 481-482
- 33 Ashby M. F., *Drivers for material development in the 21st century*, Progress in Materials Science, 46 3-4 (2001) 191-199
- 34 Price D.S., *The science/technology relationship, the craft of experimental science, and policy for the improvement of high technology innovation*, Research Policy, 13-1 (1984) 3-20
- 35 Meran C., Ozturk O., Yuksel M., *Examination of the possibility of recycling and utilizing recycled polyethylene and polypropylene*, Materials & Design, 29-3 (2008) 701-705
- 36 Ragan R.A., *Innovative recycling options for biomedical research facilities* Journal of Chemical Health and Safety, 14-6 (2007) 17-20
- 37 Almeida N., Branco F., Santos J.R., *Recycling of stone slurry in industrial activities: Application to concrete mixtures*, Building and Environment, 42-2 (2007) 810-819

- 38 Budgen, N. F., *Aluminium and its alloys : their production, properties, and applications*, Ed. Sir I. Pitman & sons, ltd., (1933) 278
- 39 Richards, J. W., *Aluminum: its history, occurrence, properties, metallurgy and applications, including its alloys*, Ed. H.C. Baird & co. (1896) 666
- 40 Zeerleder, Al., *The technology of aluminium and its light alloys*, Ed. Nordemann publishing company (1936) 301
- 41 Farndon, J., *Aluminum*, Ed. Benchmark Books (2001) 32
- 42 Altenpohl, D.G., *Aluminum-technology, applications, and environment: a profile of a modern meta : aluminum from within*, Ed. Aluminium Association (1998) 473
- 43 Schatzberg E., *Symbolic Cultura and Technological Change: The Cultural History of Aluminium as an Industrial Metal*, Enterprise and Society 4 (2003) 226-271
- 44 Mumford L., *On electricity as a symbol of process*, Technics and Civilizations (1934) 230-231
- 45 Ditte M.A., *About the aluminum properties*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 127 (1898) 919
- 46 *Vindication of Aluminium*, Current Opinion 60 (1916) 110
- 47 Doordan D., *Promoting Aluminum: Designers and the American Aluminum Industry*, Design, 8 (1993) 44-50
- 48 Collier J.E., *Aluminum Industry in Europe*, Economic Geography 22-2 (1946) 75-108
- 49 Altenpohl, D.G., *Aluminium viewed from within*, Ed. Aluminium-Verlag, Düsseldorf (1982) 225
- 50 Altenpohl, D. G., *Aluminum: technology, applications and enviroment. A profile of a modern metal*, Ed. The Aluminum Association Inc. 6th Edition (1998) 473
- 51 Totten, G.E., MacKenzie D.S., *Handbook of Aluminum: Alloy Production and Materials Manufacturing*, Ed. Marcel Dekker Inc., 2 (2003) 339
- 52 U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Aluminum 2000, United States (2000)
- 53 U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Aluminum 2001, United States (2001)
- 54 U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Aluminum 2002, United States (2002)
- 55 U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Aluminum 2003, United States (2003)
- 56 U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Aluminum 2004, United States (2004)
- 57 U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Aluminum 2005, United States (2005)
- 58 Aluminium Federation LTD. *Aluminium in building and construction. Applications sheet 2* (2004) 4 (<http://www.alfed.org.uk>)
- 59 Aluminium Federation LTD. *Aluminium in transport. Applications sheet 1* (2004) 4 (<http://www.alfed.org.uk>)

- 60 Hatch J.E., Aluminum: properties and physical metallurgy, Ed. American Society for Metal (1984) 424
- 61 King, F., *Aluminium and its alloys*, Ed. Ellis Horwood Limited (1987)
- 62 Conserva, M., Donzelli, G., Trippodo, R., *Aluminium and its applications*, ED. Edimet Spa (1992)
- 63 Aluminium Handbook Vol. 1: Fundamentals and Materials, Ed. Aluminium Verlag Marketing and Kommunikation GmbH (1999)
- 64 International Aluminium Institute Statistical Report, *Primary aluminium Production 2006*, International Aluminium Institute, United Kingdom (2006)
- 65 Russell, A. *Bauxite & alumina : a guide to non-metallurgical uses and markets*, Ed. Industrial Minerals Information Ltd. (1999) 112
- 66 Schlesinger, M. E., *Aluminum recycling*, Ed. CRC/Taylor & Francis (2007) 225
- 67 Aluminum Association, *Aluminum recycling casebook*, Ed. Aluminum Association (1998) 28
- 68 Quinkertz R., Rombach G. and D. Liebig, *A scenario to optimise the energy demand of aluminium production depending on the recycling quota*, Resources, Conservation and Recycling, 33 3-1 (2001) 217-234
- 69 Moors E. H. M., Mulder K.F., Vergragt P.J., *Towards cleaner production: barriers and strategies in the base metals producing industry*, Journal of Cleaner Production 13-7 (2005) 657-668
- 70 Nishida, Y., Izawa, N. (et al.), *Recycling of aluminum matrix composites*, Metallurgical and Materials Transactions A, 30-13 (1990) 839-844
- 71 Silva S., López W., Álvarez A., Sebastián P.J., *Recycling of aluminum to produce green energy*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 88-2 (2005) 237-243
- 72 Verran G.O., Kurzawa U., *An experimental study of aluminum can recycling using fusion in induction furnace*, Resources, Conservation and Recycling, 52-5 (2008) 731-736
- 73 Kaufman, J. G., *Properties of aluminum alloys : tensile, creep, and fatigue data at high and low temperatures*, Ed. ASM Internacional (1999) 305
- 74 Minford, J. D., *Handbook of aluminum bonding technology and data*, Ed. M. Dekker (1993) 790
- 75 Downs, A. J., *Chemistry of aluminium, gallium, indium, and thallium*, Ed. Blackie Academic & Professional (1993) 526
- 76 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Robert C. Weast, Ed. 62 Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1981.
- 77 *Metallic Materials Specification Handbook*, Fourth Ed., Robert B. Ross, Chapman & Hall, London, 1992
- 78 *Metals Handbook, Vol.2 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, Ed. ASM International 10th Ed. 1990

- 79 Nayer A., *The Metals Databook*, Ed. McGraw-Hill (1997) 768
- 80 Epstein, S. G., *Aluminum and its alloys*, Ed. Aluminum Association (1994)
- 81 Kaufaman J.G, *Introduction to aluminum alloys and tempers*, ASM International (2000)
- 82 Jorstad, J.L., *Aluminum casting technology*, Ed American Foundrymen's Society (1993) 356
- 83 Zolotarevskii, V. S., *Casting aluminum alloys*, Ed. Elsevier Science (2007) 530
- 84 Pantelakis S.G., Alexopoulos N.D., *Assessment of the ability of conventional and advanced wrought aluminum alloys for mechanical performance in light-weight applications*, Materials & Design, 29- 1 (2008) 80-91
- 85 Bay N., *Cold forming of aluminium—state of the art*, Journal of Materials Processing Technology, 71-1 (1997) 76-90
- 86 Sherman A.M., *Trends in Automotive Applications for Aluminum*, Materials Science Forum, 331-337 (2000) 3-4
- 87 Siegert K., Kammerer, M.T. Keppler-Ott, D. R., *Recent developments on high precision forging of aluminum and steel*, Journal of Materials Processing Technology, 71-1 (1997) 91-99
- 88 Cole G. S., Sherman A. M., *Light weight materials for automotive applications*, Materials Characterization, 35-1(1995)3-9
- 89 Millar W. S., Zhuang L., Bottema J., Wittebrood A. J., Smet P., Haszler A., Vieregge A., *Recent development in aluminium alloys for the automotive industry*, Materials Science and Engineering A, 280-1 (2000) 37-49
- 90 Higgins R. A., *Materials for engineers and technicians*, Ed. West Bromich College, UK (2006) 416
- 91 Jorstad, J.L., *Aluminum casting technology* , Ed. American Foundrymen's Society (1993) 356
- 92 Ehrström J.C., Warner T., *Metallurgical Design of Alloys for Aerospace Structures*, Materials Science Forum 331-337 (2000) 5-16
- 93 Rosso M., Grande M.A., *Influence of the Casting Process on the Properties of Al Based Automotive Components*, Advanced Materials Research 23 (2007) 25-32
- 94 Gálvez F., Cendón D., Sánchez-Gálvez V., *Fracture strength of welded aluminium joints in commercial road vehicles* Engineering Failure Analysis, 13-2 (2006) 260-270
- 95 Deb A., Mahendrakumar M. S., Chavan C., Karve J., Blankenburg D., Storen S., *Design of an aluminium-based vehicle platform for front impact safety*, International Journal of Impact Engineering, 30 8-9 (2004) 1055-1079
- 96 Saito M., *Development aluminum bodies for fuel efficient vehicles*, Materials Today, 4-1 (2001) 30-34
- 97 Saito M., Iwatsuki S., Yasunaga K., Andoh K., *Development of aluminum body for the most fuel efficient vehicle*, JSAE Review, 21-4 (2000) 511-516

- 98 Barnes T. A., Pashby I. R., *Joining techniques for aluminium spaceframes used in automobiles: Part I — solid and liquid phase welding*, Journal of Materials Processing Technology, 99 1-3 (2000) 62-71
- 99 Barnes T. A., Pashby I. R., *Joining techniques for aluminium spaceframes used in automobiles: Part II — adhesive bonding and mechanical fasteners*, Journal of Materials Processing Technology, 99 1-3 (2000) 72-79
- 100 Desaki T., Kamiya S. , *Development of a new aluminum alloy bearing for small-sized diesel engines*, JSAE Review, 21-1(2000)143-147
- 101 Wilson D. V., *Aluminium versus steel in the family car — the formability factor*, Journal of Mechanical Working Technology, 16-3 (1988) 257-277
- 102 Amancio-Filho S.T., Sheikhi S., dos Santos J.F., Bolfarini C., *Preliminary study on the microstructure and mechanical properties of dissimilar friction stir welds in aircraft aluminium alloys 2024-T351 and 6056-T4*, Journal of Materials Processing Technology (2007)
- 103 Rendigs K.H., *Aluminium Structures Used in Aerospace - Status and Prospects*, Materials Science Forum, 242 (1997) 11-24
- 104 Kermanidis A.K., Petroyiannis P.V., Pantelakis S.G., *Fatigue and damage tolerance behaviour of corroded 2024 T351 aircraft aluminum alloy*, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 43-1(2005)121-132
- 105 Lall C. Heath W., *P/M aluminium parts-manufacturing and metallurgical fundamentals*, Internacional Journal of Powder Metallurgy, 36-6 (2000) 39-46
- 106 Mazzolani F.M., *Aluminium alloy structures* , Ed. E & FN Spon (1995) 693
- 107 Spyrakos C.C, Ermopoulos J., *Development of aluminum load-carrying space frame for building structures*, Engineering Structures, 27-13 (2005) 1942-1950
- 108 Courbon J., *Mechanical metallurgy of aluinium alloys for beverage can*, Materials Science Forum, 331-337 (2000) 17-30
- 109 Can Manufacturers Institute (U.S.), *Aluminum beverage cans : the ABCs of environmental education*, Ed. Can Manufacturers Institute (1998) 75
- 110 Gitlitz J.S., *Trashed cans: the global environmental impacts of aluminum can wasting*, Ed. Container Recycling Institute, (2002) 53
- 111 Morioka Y., *Recent trends in powder metallurgy industry and technology* Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 40-8 (1993) 755-762
- 112 Kothari N.C., *Powder metallurgy - key technology for tomorrow's*, High strength materials, 29-31 (1989)275-289
- 113 *Trends In Powder Metallurgy Technology*, Metal Progress, 119-1 (1981) 90-93
- 114 Lawley A., *Modern Powder Metallurgy Science And Technology*, Journal of Metals, 38-8 (1986)15-25
- 115 Brown G.T., *Powder Metallurgy: A Technology For All Industries*, Steel Times, 215-10 (1987)

- 116 Roman O.V., *Powder metallurgy as an advanced technology to manufacture machine elements*, Key Engineering Materials, 29-31 (1989) 815-823
- 117 Fischer E., *Modern Forming Operation In Powder Metallurgy - Conventional Pressing Technology*, Powder Metallurgy International, 18-3 (1986) 174-178, 180
- 118 Schaffer G.B., *Powder metallurgy as a net shape processing technology*, Materials Forum, 20 Materials Processing (1996) 131-143
- 119 Johnson P.K., *Powder metallurgy technology review – 1991*, International Journal of Powder Metallurgy, 27-2 (1991) 163-167
- 120 Ford E., *Applying powder metallurgy technology*, FWP Journal vol. 32-8 (1992) 22
- 121 Morioka Y., *Recent trends in powder metallurgy industry and technology* Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 40-8 (1993) 755-762
- 122 Kothari N.C., *Powder metallurgy - key technology for tomorrow's*, High strength materials, 29-31 (1989) 275-289
- 123 *Trends In Powder Metallurgy Technology*, Metal Progress, 119-1 (1981) 90-93
- 124 Lawley A., *Modern Powder Metallurgy Science And Technology*, Journal of Metals, 38-8 (1986) 15-25
- 125 Brown G.T., *Powder Metallurgy: A Technology For All Industries*, Steel Times, 215-10 (1987)
- 126 Roman O.V., *Powder metallurgy as an advanced technology to manufacture machine elements*, Key Engineering Materials, 29-31 (1989) 815-823
- 127 Fischer E., *Modern Forming Operation In Powder Metallurgy - Conventional Pressing Technology*, Powder Metallurgy International, 18-3 (1986) 174-178, 180
- 128 Schaffer G.B., *Powder metallurgy as a net shape processing technology*, Materials Forum, 20 Materials Processing (1996) 131-143
- 129 Johnson P.K., *Powder metallurgy technology review – 1991*, International Journal of Powder Metallurgy, 27-2 (1991) 163-167
- 130 Ford E., *Applying powder metallurgy technology*, FWP Journal vol. 32-8 (1992) 22
- 131 Dowson G., *Powder metallurgy: the process and its products*, Ed. A. Hilger (1990) 167
- 132 Kuhn H.A., *Powder metallurgy processing : new techniques and analyses*, Ed. Academic Press (1977) 208
- 133 Hausner H.H., *Handbook of powder metallurgy*, Ed. Chemical Publishing Co., (1982) 604
- 134 Lawley A., *Atomization: the production of metal powders*, Ed. Metal Powder Industries Federation (1992) 166
- 135 Rivera Ordoñez. J.G., *Atomización con gas: una visión actual*, Dpto de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de México (2006) 1-18
- 136 Kaye B.H., *Powder mixing*, Ed. Chapman & Hall (1997) 263

- 137 Sethi G., *Pressing to full density : fundamental limitations and capabilities of high density powder metallurgy* (2004) Masters Theses, The Pennstate University, Pennsylvania (United States)
- 138 Zenger D.C., *The common cracks in green P/M compacts : handbook*, Ed. Powder Metallurgy Research Center, WPI (1997)
- 139 German R.M., *Sintering theory and practice*, Ed. John Wiley & Sons (1996) 550
- 140 Kang S.J., *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*, Ed. Elsevier Butterworth-Heinemann (2005) 265
- 141 Ivensen V. A., *Densification of metal powders during sintering*, Ed. Consultants Bureau (1973) 242
- 142 McPhee W.A.G., *Liquid pool formation and the influence of iron on sintering of Al-Cu alloys*, PhD Thesis (2002) The University of Queensland (Australia)
- 143 Lumley R.N.; Schaffer, G.B., *Effect of solubility and particle size on liquid phase sintering*, Scripta Materialia, 35-5 (1996) 589-595
- 144 Sundaresan R., Ramakrishnan P., *Liquid Phase Sintering Of Aluminum Base Alloys*, International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 14-3 (1978) 195-201
- 145 Kehl W., Fischmeister H. F., *Liquid Phase Sintering Of Al-Cu Compacts*, Powder Metallurgy, 23-3 (1980) 113-119
- 146 Lee D.J., Yoon D.N., *Transient liquid phase sintering of Cu-Al alloy*, Powder Metallurgy International, 20-5 (1988) 15-17
- 147 Schaffer G.B., Sercombe T.B., Lumley R.N., *Liquid phase sintering of aluminum alloys*, Materials Chemistry and Physics, 67 1-3 (2001) 85-91
- 148 Martin J.M., Castro F., *Alloy development and associated dimensional changes of aluminium alloys during liquid phase sintering*, Materials Science Forum, 426-432 1 (2003) 107-114
- 149 Martin J.M., Castro F., *Liquid phase sintering of P/M aluminium alloys: Effect of processing conditions*, Journal of Materials Processing Technology, 143-144 1 (2003) 814-821
- 150 Delgado M.L., Ruiz-Navas E.M., Gordo E., Torralba J.M., *Enhancement of liquid phase sintering through Al-Si additions to Al-Cu systems*, Journal of Materials Processing Technology, 162-163 SPEC. ISS. (2005) 280-285
- 151 Zhou J., Duszczek J., *Liquid phase sintering of an AA2014-based composite prepared from an elemental powder mixture*, Journal of Materials Science, 34-3 (1999) 545-550
- 152 Schaffer G.B., Huo S.H., *On development of sintered 7xxx series aluminium alloys*, Powder Metallurgy, 42-3 (1999) 219-226
- 153 Sercombe T.B., *On the sintering of uncompacted, pre-alloyed Al powder alloys*, Materials Science and Engineering A, 341 1-2 (2003) 163-168
- 154 Bishop, D.P., Cahoon J.R., Chaturvedi, M.C., Kipouros, G.J., Caley, W.F. , *On enhancing the mechanical properties of aluminum P/M alloys*, Materials Science and

- Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 290 1 (2000) 16-24
- 155 Schaffer G.B., Huo S.H., *Distortion in a sintered 7000 series aluminum alloy*, Source: Powder Metallurgy, 43-2 (2000) 163-167
- 156 Schaffer G.B.; Hall B.J., *The influence of the atmosphere on the sintering of aluminum*, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 33-10 (2002) 3279-3284
- 157 Schaffer G.B., *On the development of sintered aluminium alloys for industrial applications*, Materials Technology, 16-4 (2001) 245-249
- 158 Sercombe T.B.; Schaffer, G.B., *On the use of trace additions of Sn to enhance sintered 2xxx series Al powder alloys*, Materials Science and Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, A268 1-2 (1999) 32-39
- 159 Huppmann W.J.; Riegger, H., *Modelling Of Rearrangement Processes In Liquid Phase Sintering*, Acta Metallurgica, 23-8 (1975) 965-971
- 160 Liu J., German R.M., *Rearrangement densification in liquid-phase sintering*, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 32-12 (2001) 3125-3131
- 161 German R.M., *Supersolidus liquid-phase sintering of prealloyed powders*, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 28A 7 (1997) 1553-1567
- 162 Liu Y., Tandon R., German R.M., Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 26A-9 (1995) 2415-2422
- 163 German R.M., *Status Report On Liquid Phase Sintering*, Progress in Powder Metallurgy, 41 (1986) 743-763
- 164 Shaw T.M., *Liquid Redistribution During Liquid-Phase Sintering* Journal of the American Ceramic Society, 69-1 (1986) 27-34
- 165 Liu Y., Tandon R., German, Randall M., *Modeling of supersolidus liquid phase sintering: II. Densification*, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 26A 9 (1995) 2423-2430
- 166 Huppmann W.J., Kaysser W.A., Yoon D.N., Petzow G., *Progress In Liquid Phase Sintering*, Powder Metallurgy International, 11-2 (1979) 50-51
- 167 Kozma L., Huppmann W. J., *Experimental Method For Determining Transport Paths In Liquid Phase Sintering*, International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 15-2 (1979) 115-116, 118-119
- 168 Lu P., German R.M. ; *Multiple grain growth events in liquid phase sintering*, Journal of Materials Science, 36-14 (2001) 3385-3394
- 169 Huppmann W.J., *Elementary Mechanisms Of Liquid Phase Sintering*, Zeitschrift fuer Metallkunde, 70-12 (1979) 792-797
- 170 Lu P., German R.M., *Multiple grain growth events in liquid phase sintering*, Journal of Materials Science, 36-14 (2001) 3385-3394

- 171 German R.M., Liu Y., *Grain agglomeration in liquid phase sintering*, Journal of Materials Synthesis and Processing, 4-1 (1996) 23-34
- 172 Kang S.L., Kim K.H., Yoon D.N., *Densification and shrinkage during liquid-phase sintering*, Journal of the American Ceramic Society, 74-2 (1991) 425-427
- 173 Johnson J.L., German R.M., *Solid-state contributions to densification during liquid-phase sintering*, Process Metallurgy and Materials Processing Science vol. 27-6 (1996) 901-909
- 174 Warren R., *Particle Growth During Liquid Phase Sintering*, International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology 13-4 (1977) 249-252
- 175 German R. M., *Status Report On Liquid Phase Sintering*, Progress in Powder Metallurgy vol. 41 (1986) 743-763
- 176 German R. M. , *Formation Of Necklace Microstructures During Liquid Phase Sintering: Model Calculation*, International Journal of Powder Metallurgy vol. 22-1 (1986) 31-32, 34-35, 37-38
- 177 Lee S.M., Kang S.L., *Theoretical analysis of liquid-phase sintering: Pore filling theory*, Acta Materialia, 46-9 (1998) 3191-3202
- 178 German R.M., *A-Z of powder metallurgy*, Ed. Elsevier (2005) 276 .
- 179 Xydas N.K., Salam L.A., *Transient liquid phase sintering of high density Fe₃Al using Fe and Fe₂Al₅-FeAl₂ powders Part 2 - Densification mechanism análisis*, Powder Metallurgy, 49-2 (2006) 146-152
- 180 Corbin S. F., McIsaac D. J., *Differential scanning calorimetry of the stages of transient liquid phase sintering*, Materials Science and Engineering A, 346 1-2 (2003) 132-140
- 181 Liu J., Lal A., German R.M., *Densification and shape retention in supersolidus liquid phase sintering*, Acta Materialia, 47-18 (1999) 4615-4626
- 182 German R. M., *Supersolidus liquid phase sintering of prealloyed powders*, Metal Powder Report, 53-5 (1998) 36
- 183 Min K.H., Kang S.P., Lee B.H., Lee J.K., Kim Y.D., *Liquid phase sintering of the commercial 2xxx series Al blended powder*, Journal of Alloys and Compounds, 419 1-2, (2006) 290-293
- 184 Smith L. N., *A knowledge-based system for powder metallurgy technology*, Ed. Professional Engineering Publishing, (2003) 174
- 185 Ramakrishnan P., *Powder metallurgy in automotive applications*, Ed. Science Publishers (1998) 310
- 186 American Gear Manufacturers Association, *Specifications for powder metallurgy gears*, Ed. American Gear Manufacturers Association (1998) 17
- 187 Lenel F.V., *Powder metallurgy : principles and applications*, Ed. Metal Powder Industries Federation (1980) 593
- 188 Yaverbaum L., *Technology of metal powders : recent developments*, Ed. Noyes Data Corp. (1980) 400

- 189 Metal Powder Industries Federation., *Powder metallurgy in defense technology*, Ed. Metal Powder Industries Federation (1977)
- 190 Blakeslee H. W., *Powder metallurgy in aerospace research : a survey* , Ed. Technology Utilization Office, National Aeronautics and Space Administration (1971) 168
- 191 Kunkel R.N., *Tooling design for powder metallurgy parts*, Ed. Society of manufacturing Engineers (1968) 159
- 192 Kearns M.A., Wright J.W., *Development of Prealloyed Aluminium Powders for High Performance Transport Applications*, Aluminium Powder Company Ltd. (ALPOCO)
- 193 *ASM Handbook Volume 07: Powder Metal Technologies and Applications*, Edited by: Eisen W.B., Ferguson B.L., German R.M., Iacocca R., Lee P.W., Madan D., Moyer K., Sanderow H., Trudel Y. ASM; (1998) 950
- 194 Levina D.A., Chernyshev L.I., Mikhailovskaya N.V., *Contemporary powder metallurgy: Achievements and problems*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 46 3-4 (2007)
- 195 SEWON PM TECH CO., LTD, http://www.sewonpm.com/english/product_auto.html
- 196 GKN SINTER METALS <http://www.gknsintermetals.com/index.htm>
- 197 METAL POWDER PRODUCTS
<http://www.metalpowderproducts.com/index.asp?action=casehistories>
- 198 METAL POWDER PRODUCTS COMPANY, 17005- A Westfield Park Road, Westfield, IN46074. www.metalpowder.com
- 199 ALCOA SPECIALTY METALS DIVISION Brochure, New Kensington, PA
- 200 Gibbs J.W., *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, vol. 1 (Longmans, Green, New York) 1906, p.219
- 201 Pickens J. R., *Aluminium powder metallurgy technology for high-strength applications*, Journal of Materials Science, 16-6 (1981) 1437-1457
- 202 http://www.metalpowderproducts.com/index.asp?action=materials_aluminum
- 203 EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION <http://www.eaa.net/en/>
- 204 Schaffer G., *Aluminum powder metallurgy: process, properties and design solutions*, Ed. Aluminum Association (2000) 23
- 205 Lu L., Lai M.O., *Mechanical Alloying*, Ed. Kluwer Academic, 1998
- 206 Suryanarayana C., *Mechanical alloying and milling*, Progress in Materials Science, 46 1-2 (2001) 1-184
- 207 Davis R.M., McDermott, B.; Koch, C. C., *Mechanical Alloying of Brittle Materials*, Metallurgical Transactions A 19A-12(1988) 2867-2874
- 208 Davis R.M., Koch C.C., *Mechanical Alloying of Brittle Components: Silicon and Germanium*, Scripta Metallurgica 21-3 (1987) 305-310
- 209 Davis R.M., McDermott B., Koch C. C., *Mechanical Alloying of Brittle Materials*, Metallurgical Transaction A 19A-12 (1988) 2867-2874

- 210 Lee D., Cheng J., Yuan M., Wagner C.N.J., Ardell A.J., *Structural Comparison of Amorphous Cu₅₀Zr₅₀ Alloys Prepared by Proton Irradiation, Melt Spinning, and Mechanical Alloying*, Journal of Applied Physics 64-9 (1988) 4772-4774
- 211 Fogagnolo J.B., Amador D., Ruiz-Navas E.M., Torralba J.M., *Solid Solution in 4.5wt% Cu produced by mechanical alloying*, Materials Science and Engineering A, 433 (2006) 45-49
- 212 Suryanarayana C., Ivanov E., *Mechanical alloying for advanced materials*, Materials Science and Technology 2003 Meeting, Powder Materials: Current Research and Industrial Practices III (2003) 169-178
- 213 Michel D., Mazerolles L.; Begin-Colin S., *Mechanical alloying of oxides*, Annales de Chimie: Science des Matériaux, 22-6 (1997) 403
- 214 Angiolini M., Mazzone G., Montone A., Vittori-Antisari M., *Mechanical alloying in immiscible systems*, Materials Science Forum 235-238, Synthesis and Properties of Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials (1997) 175-180
- 215 Shingu P.H., Ishihara K.N., Otsuki A., *Mechanical alloying and chaos*, Materials Science Forum 179-181 (1995) 5-10
- 216 Koch C.C., Whittenberger J.D., *Mechanical milling/alloying of intermetallics*, Intermetallics, 4-5 (1996) 339-355
- 217 Suryanarayana C., Sundaresan R., Froes F.H. *TiAl formation by mechanical alloying*, Materials Science & Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing vol. A150-1 (1992) 117-121
- 218 Huang B.L., Lavernia E.J., *Materials synthesis by mechanical alloying*, Journal of Materials Synthesis and Processing, 3-1 (1995)1-10
- 219 Koch C.C., *Amorphization by mechanical alloying*, Journal of Non-Crystalline Solids, 117-118 2 (1990) 670-678
- 220 Liang G., Schulz R., *Synthesis of Mg-Ti alloy by mechanical alloying*, Journal of Materials Science 38-6 (2003) 1179-1184
- 221 Schaffer G.B., McCormick P.G. *Mechanical alloying*, Metals Forum, 16-2, (1992) 91-97
- 222 Espinoza F.R.M., Galio A.F., Schaeffer L., *Production of carbides cemented by mechanical alloying*, Materials Science Forum, 41 6-418 1 (2003)134-137
- 223 Benjamin J. S., Volin T. E., Weber J. H., *Dispersoids In Mechanically Alloyed Superalloys*, High Temperatures-High Pressures, 6-4 (1974) 443-446
- 224 Cairns R. L., *Effect Of Annealing On Structure And Properties Of A Dispersion Strengthened Superalloy, In-853*, Metallurgical Transactions, 5-7 (1974) 1677-1684
- 225 Kenyon N., Hrubec R. J., *Brazing Of A Dispersion Strengthened Nickel Base Alloy Made By Mechanical Alloying*, Welding Journal, 53-4 (1974) 145-152
- 226 Grewal M.S., Sastri S.A. Grant N.J., *Structure-Property Relationships In Thermomechanically Treated Beryllia Dispersed Nickel Alloys*, Metallurgical Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science), 6A-7 (1975) 1393-1404

-
- 227 Benjamin J.S., Bomford M.J., *Dispersion Strengthened Aluminum Made By Mechanical Alloying*, Metallurgical Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science), 8A-8 (1977) 1302-1305
- 228 Kobayashi K.F., *Mechanical alloying of aluminum alloy*, First International Conference on Processing Materials for Properties (1993) 683-686
- 229 Aluminium Alloys By Mechanical Alloying, Aircraft Engineering 59-6 (1987) 20-21
- 230 Sundaresan R., Froes F.H., *Mechanical alloying of light metals*, Metal Powder Report 44-3 (1989) 195-200
- 231 Cardoso K.R., Rodrigues C.A.D., Botta F.W.J., *Processing of aluminium alloys containing titanium addition by mechanical alloying*, Materials Science and Engineering A, 375-377 1-2 (2004) 1201-1205
- 232 Bridges P.J., Brooks J.W. Aluminium-Magnesium-Lithium Alloy Made By Mechanical Alloying, Royal Aeronautical Society, 1 (1986) 234-239
- 233 Xiaoping N., Le Brun P., Froyen L., Peytour C., Delaey L., *Al-Fe alloys by mechanical alloying*, Advances in Powder Metallurgy, 7 Novel Powder Processing (1992) 271-283
- 234 Ishikawa T., Yukawa N., Suzuki K., Suzuki Y., Jimma T., *Formability of superplastic aluminum alloy processed by mechanical alloying*, Journal of Materials Processing Technology, 68-3 (1997) 236-240
- 235 Ruiz-Navas E.M., da Costa C.E., Velasco F., Torralba, J.M., *Aleación mecánica: método de obtención de polvos metálicos y materiales compuestos*, Metal., 36 (2000) 279-286
- 236 Benjamin J.S., *Mechanical alloying. A perspective*, Metal Powder Report, 45-2 (1990) 122-127
- 237 Zhang S., Khor K.A., Lu L., *Preparation of Ti(C,N)-WC-TaC solid solution by mechanical alloying technique*, Journal of Materials Processing Technology, 48 1-4 (1995) 779-784
- 238 Esteban P.G., Gordo E., Ruiz-Navas E.M., Influence of high-energy milling and sintering cycle on obtaining TiAl from elemental Ti and Al powders, Materials Science Forum 534-536 (2007) 813-816
- 239 Ruiz-Navas, E.M., Fogagnolo J.B., Velasco F., Ruiz-Prieto J.M., Froten L., *One step production of aluminium matrix composite powders by mechanical alloying*, Composites Part A, 37 (2006) 2114-2120
- 240 Koch C.C., *Amorphization by mechanical alloying*, Journal of Non-Crystalline Solids, 117-118 2 (1990) 670-678
- 241 Botcharova E., Heilmaier M., Freudenberg J., Drew G., Kudashov D., Martin U., Schultz L. *Supersaturated solid solution of niobium in copper by mechanical alloying*, Journal of Alloys and Compounds, 351 1-2 (2003) 119-125
- 242 Tada Y, Sato T.J., *Study on Processing of Mechanical Alloying. I. Analysis of Mechanical Alloying Process*, Japanese Society and Technology, 30-337 (1989) 292-297. Feb. 1989
- 243 Lee J.H., Kim S.J., Park C, Bae, C.H., *Fabrication and mechanical properties of 2024 Al-SiCp composites by mechanical alloying*, Journal of Engineering and Applied Science, 4-1 (1995) 55-67
-

- 244 Gilman P.S., Nix A.J., *The Structure and Properties of Aluminum Alloys Produced by Mechanical Alloying: Powder Processing and Resultant Powder Structures*, Metallurgical Transactions A, 12A (1981) 813-823
- 245 Fleetwood M.J., *Mechanical alloying – the development of strong alloys*, Materials Science and Technology, 2 (1986) 1176-1182.
- 246 Cho J.S., Kwun K., *Diffusion in Mechanically Alloyed Al-4Mg alloy*. Scripta Metallurgica et Materialia, 27 (1992) 1813-1816.
- 247 Lu L., Lai M.O., *Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying*, Materials & Design, 16-1 (1995) 33-39
- 248 Lu L., Lai M.O. and Zhang S., *Diffusion in Mechanical Alloying*, Journal of Materials Processing Technology 67 (1997) 100-104
- 249 Lu L., Lai M.O., *Mechanical Alloying*, Ed. Kluwer Academic, 1998
- 250 Moshksar M.M., Zebarjad S.M., *Morphology and Size Distribution of Aluminum Powder during Milling Process*, Iranian Journal of Science and Technology, 23-3 (1999) 239-250
- 251 Liu Z.Y., Loh N.H., Khor K.A. and Tor S.B., *Mechanical alloying of TiC/M2 high speed steel composite powders and sintering investigation*, Materials Science and Engineering, A311 (2001) 13-21
- 252 Ruiz-Navas, E.M., *Materiales Compuestos de Matriz Metálica Reforzados con Carburos. Optimización del Proceso de Obtención vía Aleación Mecánica*. Tesis Doctoral (1999)
- 253 Fogagnolo J.B., *Estudo do Proceso de Fabricacao de Materiais Compósitos de Matriz de Alumínio por Metallurgia do Pó, via Moagem de Alta Energia e Extrusao*. Tesis Doctoral (2000)
- 254 Ruiz Amador D., *Obtención de Aceros Pulvimetalúrgicos de Baja Aleación mediante Polvos Aleados Mecánicamente: Optimización, Estudio y Comparación con la Vía Convencional*. Tesis Doctoral (2003)
- 255 Lu L., Lai M.O., Zhang, S., *Modeling of the mechanical-alloying process*, Journal of Materials Processing Technology 52 2-4 (1995) 539-546
- 256 Suryanarayana C., Ivanov E., Boldyrev V.V., *The Science and the Technology of Mechanical Alloying*, Materials Science and Engineering, A304-306 (2001) 151-158
- 257 Benjamin J.S., Volin T.E., *The Mechanism of Mechanical Alloying*, Metallurgical Transactions, 5 (1974) 1929-1934.
- 258 Courtney T.H., *Process modeling of mechanical alloying (overview)*, Materials Transactions JIM 36-2 (1995) 110-122
- 259 Fogagnolo J.B., Ruiz-Navas E.M., Robert, M.H., Torralba J.M., *6061 Al reinforced with silicon nitride particles processed by mechanical alloying*, Scripta Materialia 47 (2002) 243-248
- 260 Adamiak M., Fogagnolo J.B., Ruiz-Navas E.M., Dobrzanski L.A., Torralba J.M., *Mechanically milled AA6061/(Ti3Al)p MMC reinforced with intermetallics-the structure and properties*, Journal of Materials Processing Technology 155-156 (2004) 2002-2006

- 261 Gordo E., Gómez B., González R., Ruiz-Navas E.M., *Study for the development of Fe-NbC composites by advanced PM techniques*, Materials Science Forum, 534-536 (2007) 637-640
- 262 Cintas, J., Montes, J.M. Cuevas F.G., Herrera E.J., *Heat-resistant bulk nanostructured P/M aluminium*, Journal of Alloys and Compounds, (2007)
- 263 Zhang Y.F., Lu, L., Yap, S.M., *Prediction of the amount of PCA for mechanical milling*, Journal of Materials Processing Technology, 89-90 (1999) 260-265
- 264 Shaw L., Zawrah M., Villegas J., Luo H., Miracle D., *Effects of process-control agents on mechanical alloying of nanostructured aluminum alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 34-1 (2003) 159-170
- 265 Wonsik L., Kwun S.I., *Effects of process control agents on mechanical alloying mechanisms in the Ti-Al system*, Journal of Alloys and Compounds, 240 1-2 (1996) 193-199
- 266 Lu L., Zhang Y.F., *Influence of process control agent on interdiffusion between Al and Mg during mechanical alloying*, Journal of Alloys and Compounds, 290 1-2 (1999) 279-283
- 267 Gay D., *Composite materials : design and applications*, Ed. CRC Press (2007) 548
- 268 Brian R., Yuen H. C., Lee W. B., *The processing of metal matrix composites — an overview*, Journal of Materials Processing Technology, 63 1-3 (1997) 339-353
- 269 Miracle D.B., *Metal matrix composites – From science to technological significance* Composites Science and Technology, 65 15-16 (2005) 2526-2540
- 270 Williams B., *Rising star in PM metal matrix composites*, Metal Powder Report, 45-10 (1990) 665-668
- 271 Chawla N., Chawla K., Chawla K.K., *Metal Matrix Composites*, Ed. Springer-Verlag New York, LLC (2005) 401 pp
- 272 *Metal Matrix Composites-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*, Ed. Wiley-VCH, Weinheim (2006) 314 pp
- 273 Hunt H.H.Jr., *Aluminum metal matrix composites today*, Materials Science Forum, 331-337 (2000) 71-84
- 274 Clyne T.W., Withers P.J., *An Introduction to Metal Matrix Composites*, Ed. Cambridge University Press (1995) 525 pp
- 275 Huda D., El Baradie M.A., Hashmi M.S.J., *Metal-matrix composites: Manufacturing aspects. Part I*, Journal of Materials Processing Technology, 37 1-4 (1993) 513-528
- 276 *Types, properties and applications of metal matrix composites*, Metal Powder Report, 56-11 (2001) 40
- 277 Ehrström J., Warner T. , *Metallurgical design of alloys for aerospace structures*, Materials Science Forum, 331-337 (2000) 5-16
- 278 Liu J., Kulak M., *A new paradigm in the design of aluminum alloys for aerospace applications*, Materials Science Forum, 331-337 (2000) 127-142

- 279 Chawla N., Chawla K.K., Metal-matrix composites in ground transportation, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 58-11 (2006) 67-70
- 280 William S., Omar S.E.S., *Applications of an aluminum–beryllium composite for structural aerospace components*, Engineering Failure Analysis, 11-6 (2004) 895-902
- 281 Suganuma K., *Interfaces in PM aluminium metal matrix composites*, Metal Powder Report, 48-12 (1993) 50
- 282 Kainer, K. U., *Metal matrix composites: custom-made materials for automotive and aerospace engineering*, Ed. Wiley-VCH (2006) 314
- 283 Low I.M., Ceramic matrix composites : microstructure, properties and applications, Ed. Woodhead Pub. and Maney Pub. on behalf of the Institute of Materials, Minerals & Mining (2006) 614
- 284 Campo, E. Alfredo, *Selection of polymeric materials : how to select design properties from different standards*, Ed. William Andrew (2008) 253
- 285 Kumar K. S., Bao G., *Intermetallic-matrix composites: An overview*, Composites Science and Technology, 52-2 (1994) 127-150
- 286 Mallick P. K., *Fiber-reinforced composites : materials, manufacturing, and design*, Ed. CRC Press (2008) 619
- 287 Brady G.S., Clauser H.R., *Materials Handbook*, Ed. McGraw Hill (1991)
- 288 Corrochano J., Cerecedo C., Valcárcel V., Lieblich M., Guitián F., *Whiskers of Al₂O₃ as reinforcement of a powder metallurgical 6061 aluminium matrix composite*, Materials Letters, 62-1(2008)103-105
- 289 Tan M.J., Zhang X., *Powder metal matrix composites: selection and processing*, Materials Science and Engineering A, 244-1 (1998) 80-85
- 290 Singh S.B., *One parameter model for creep in a whisker reinforced anisotropic rotating disc of Al–SiCw composite*, European Journal of Mechanics - A/Solids, In Press, Corrected Proof (2007)
- 291 Zou L.H., Yong Huang, Dong-Soo Park, Byung-Uk Cho, Hai-Doo Kim, Byung-Dong Han, *R-curve behavior of Si₃N₄ whisker-reinforced Si₃N₄ matrix composites*, Ceramics International, 31-1 (2005) 197-204
- 292 Penggang Ren G.L., Zengping Zhang T.L., ZnO whisker reinforced M40/BADCy composite, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 37-1 (2006) 46-53
- 293 Chawla N., *Metal matrix composites*, Ed. Springer Science (2006) 401
- 294 American Society for Testing and Materials, *The composite materials handbook vol. 1*, Ed. ASTM Int. (2002) 789
- 295 Clyne T.W., *An introduction to metal matrix composites*, Ed. New Cork (1995) 509
- 296 Fridl'inder I. N., *Metal matrix composites*, Ed. Chapman & Hall (1995) 682
- 297 Suresh S., *Fundamentals of metal-matrix composites*, Ed. Butterworth-Heinemann (1993) 342

- 298 Everett R. K., *Metal matrix composites. Processing and interfaces*, Ed. Academic Press (1991) 228
- 299 Chawla N., *Metal matrix composites*, Ed. Springer Science (2006) 401
- 300 American Society for Testing and Materials, *The composite materials handbook vol. 1*, Ed. ASTM Int. (2002) 789
- 301 Clyne T.W., *An introduction to metal matrix composites*, Ed. New Cork (1995) 509
- 302 Fridl'ander, I. N., *Metal matrix composites*, Ed. Chapman & Hall (1995) 682
- 303 Suresh S., *Fundamentals of metal-matrix composites*, Ed. Butterworth-Heinemann (1993) 342
- 304 American Society for Testing and Materials, *The composite materials handbook vol. 1*, Ed. ASTM Int. (2002) 789
- 305 Clyne T. W., *An introduction to metal matrix composites*, Ed. New Cork (1995) 509
- 306 Fridl'ander, I. N., *Metal matrix composites*, Ed. Chapman & Hall (1995) 682
- 307 Kim T.W., *Determination of densification behavior of Al-SiC metal matrix composites during consolidation processes*, Materials Science and Engineering: A, 483-484 15 (2008) 648-651
- 308 Ramanathan S., Karthikeyan R., Ganasen G., *Development of processing maps for 2124Al/SiCp composites*, Materials Science and Engineering: A, 441 1-2 (2006) 321-325
- 309 Abouelmagd G., *Hot deformation and wear resistance of P/M aluminium metal matrix composites*, Journal of Materials Processing Technology, 155-156 (2004) 1395-1401
- 310 Kumar S., Balasubramanian V., *Developing a mathematical model to evaluate wear rate of AA7075/SiCp powder metallurgy composites*, Wear, 264 11-12(2008) 1026-1034
- 311 Datta J., Datta S., Banerjee M. K., Bandyopadhyay H., *Beneficial effect of scandium addition on the corrosion behavior of Al-Si-Mg-SiCp metal matrix composites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 35-9 (2004) 1003-1008
- 312 Torralba J. M., da Costa C. E., Velasco F., *P/M aluminum matrix composites: an overview*, Journal of Materials Processing Technology, 133 1-2 (2003) 203-206
- 313 William C. Harrigan Jr., *Commercial processing of metal matrix composites*, Materials Science and Engineering A, 24-1(1998) 75-79
- 314 Soon H. Hong, Kyung H. Cheng, *The effects of processing parameters on mechanical properties of SiCw/2124Al composites*, Journal of Materials Processing Technology, 48 1-4(1995)349-355
- 315 Huda D., El Baradie M. A., Hashmi M. S. J., *Development of a hardness model for MMCs (Al/Al₂O₃)*, Journal of Materials Processing Technology, 44 1-2(1994) 81-90
- 316 Abdoli H., Salahi E., Farnoush H., Pourazrang K., *Evolutions during synthesis of Al-AlN-nanostructured composite powder by mechanical alloying*, Journal of Alloys and Compounds, In Press, Corrected Proof, (2007)

- 317 Evans H., Alexander, *Metal matrix composites in industry : an introduction and a survey*, Ed. Kluwer Academia (2003) 423
- 318 Terry B., *Metal matrix composites : current developments and future trends in industrial research and applications*, Ed. Elsevier Advanced Technology (1990) 154
- 319 Kainer K. U., *Metal matrix composites: custom-made materials for automotive and aerospace engineering*, Ed. Wiley-VCH (2006) 314
- 320 Weinert K., Biermann D., Bergmann S., *Machining of High Strength Light Weight Alloys for Engine Applications*, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 56-1 (2007) 105-108
- 321 Nakanishi H., Kakiyama K., Nakayama A., Murayama T. , *Development of aluminum metal matrix composites (Al-MMC) brake rotor and pad*, JSAE Review, 23- 3 (2002) 365-370
- 322 Cole G. S., Sherman A. M., *Light weight materials for automotive applications*, Materials Characterization, 35-1 (1995) 3-9
- 323 Specialized Bicycles <http://www.specialized.com/>

Capítulo 2. Motivación y Objetivos

El fuerte desarrollo del sector automovilístico ha dado lugar a la búsqueda de nuevos materiales con propiedades mejoradas. Estos materiales deben combinar ciertas características de gran importancia, como son ligereza y buenas propiedades mecánicas.

Como respuesta a estos requerimientos, las aleaciones y los materiales compuestos base aluminio surgen con fuerza. Su baja densidad los sitúa como competidores de las piezas base hierro, mucho más pesadas. Además, la aplicación de técnicas como las pulvimetalúrgicas, ofrecen la posibilidad de obtener piezas near net shape, partiendo de un polvo con la composición deseada, además de un considerable ahorro energético y económico, entre otras ventajas.

Por tanto, y motivado por la creciente demanda de nuevos materiales con propiedades mejoradas, el objetivo de este trabajo de tesis es la obtención de aleaciones de aluminio mediante la aplicación de técnicas pulvimetalúrgicas. Está principalmente centrado en el estudio de la etapa de sinterización, de modo que

permita el desarrollo de nuevas aleaciones o materiales compuestos con características mejoradas.

Este objetivo principal se alcanza a través de la consecución de una serie de objetivos parciales, que se definen a partir de las características concretas de las aleaciones a estudiar.

Se estudia una aleación perteneciente a la serie 2xxx ya que, junto con las de la serie 6xxx, es una de las aleaciones de aluminio más comúnmente empleadas.

En la consolidación pulvimetalúrgica de las aleaciones de aluminio de la serie 2xxx, transcurre a partir de la formación de una fase líquida, ya que la capa de óxido de aluminio que recubre todas las partículas supone una barrera que dificulta la sinterización en estado sólido. La fase líquida presenta además el problema añadido de su solubilidad parcial en las partículas de aluminio, lo que disminuye el tiempo de contacto entre el líquido y las partículas, dando lugar a problemas de falta de homogeneidad en la microestructura por su mala distribución.

Por ello, el primero de los objetivos parciales es el estudio de la etapa de sinterización con fase líquida, analizando como se comporta el líquido durante el proceso, cómo es su distribución y, como ésta afecta a las propiedades finales de la aleación.

El segundo de los objetivos parciales está relacionado con el estado de aleación del polvo empleado. Para este trabajo se han seleccionado dos tipos de polvo de la misma composición. Por un lado, se sinterizará la aleación cuando está constituida por una mezcla de polvos elementales y, por otro, cuando está formada por polvos prealeados. Así, se podrá analizar la influencia que tiene el estado del polvo de partida, prealeado o en forma de mezcla de partículas elementales en las propiedades finales de la aleación.

Otro de los objetivos relacionados con la sinterización con fase líquida es la optimización del proceso a través del estudio de la influencia de la atmósfera de sinterización que como han demostrado varios autores, juega un papel clave en esta etapa.

Junto con ello, y a partir de las propiedades alcanzadas por las aleaciones base de partida, se tratará de optimizar dichos valores, estudiando para ello la influencia de diferentes herramientas, como la fabricación de polvo mediante la molienda de alta energía, añadiendo un elemento de aleación ajeno a la composición de la misma o mediante la incorporación de un refuerzo cerámico.

Capítulo 3. Materiales y Metodología

Para la realización de esta tesis doctoral se ha seleccionado el proceso pulvimetalúrgico como vía de obtención de las diferentes aleaciones y materiales objeto de estudio.

En la Figura 3.1 se muestra un esquema de la ruta seguida a lo largo de este trabajo. El proceso se podría dividir en dos grandes etapas principales; la primera va dirigida a la obtención de los polvos de las aleaciones y los materiales compuestos, mientras que la segunda etapa va enfocada a la sinterización y la caracterización de las aleaciones y materiales obtenidos. En este capítulo se detallan las características de los materiales empleados así como de las técnicas utilizadas durante todo el proceso.

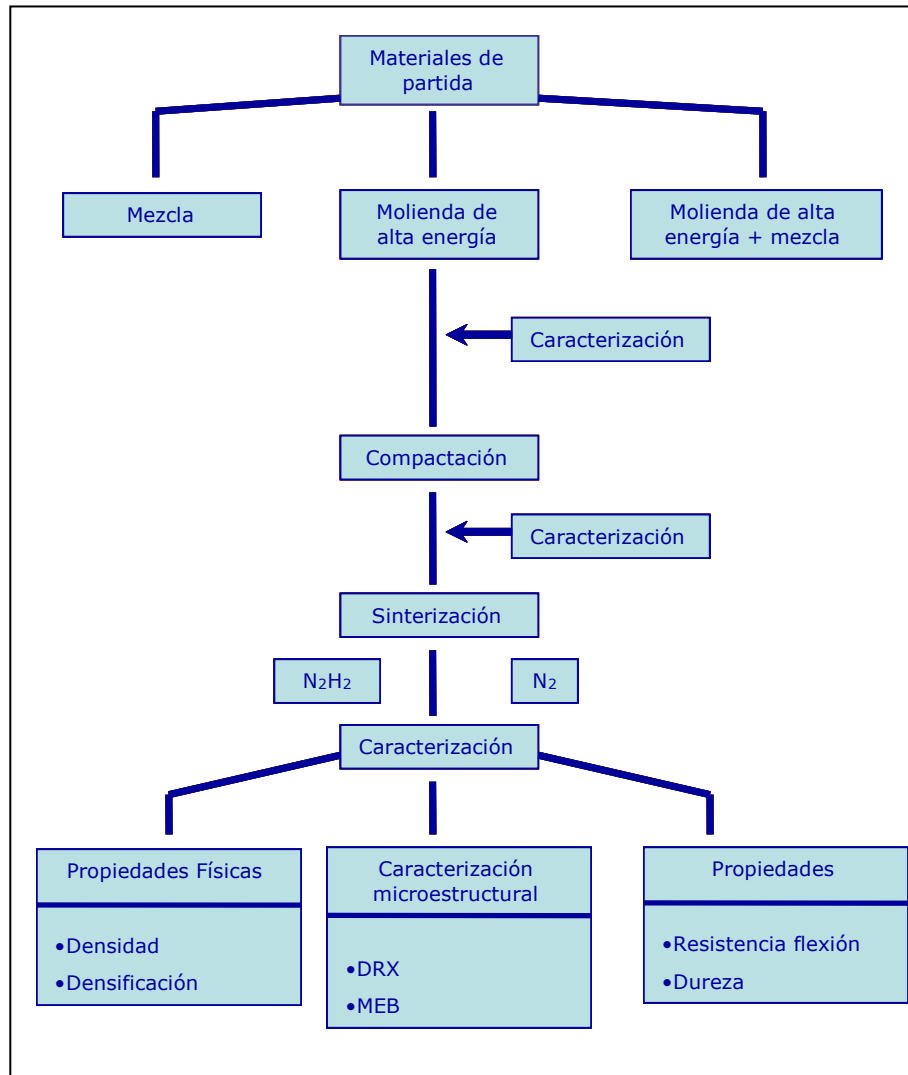


Figura 3.1. Esquema del procedimiento experimental.

3.1. Materiales empleados

Los materiales base seleccionados son dos aleaciones de la serie 2xxx con composición equivalente, siendo la primera de ellas una mezcla elemental de polvos (Alumix 123), y la segunda su equivalente en estado prealeado (AA2014). Asimismo, se han utilizado polvos de estaño y de TiCN.

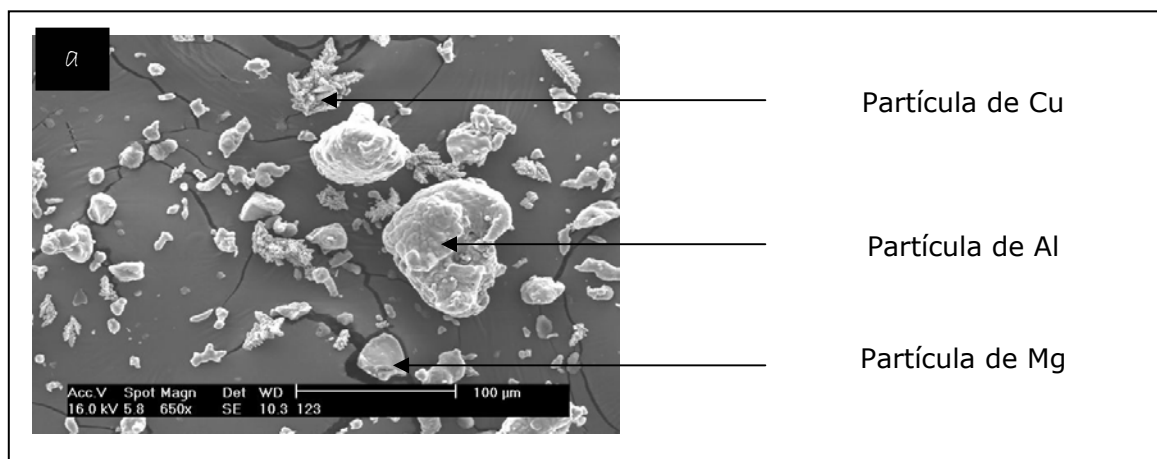
En la Tabla 3.1 se muestran las características de los polvos empleados. Por otro lado, en la Figura 3.2, se muestra la morfología y la distribución granulométrica de las partículas que constituyen la aleación Alumix 123.

En la parte (a) de la Figura, se distinguen partículas de aluminio, cobre y magnesio. Al ser una aleación premezcla se pueden identificar los componentes que forman la aleación como partículas elementales.

Tabla 3.1. Características de los polvos empleados.

Polvo	Fabricante	Tipo	Análisis granulométrico		Composición	
			Tamaño (μm)	%	Elemento	%
ECKA Alumix 123	Ecka Granulate GmbH	AS 91/S	>200	3 Máx.	Cu	4.2-4.8
			>160	8 Máx.	Mg	0.4-0.6
			>100	15-35	Si	0.5-0.7
			>63	40-55	Lubr.	1.4-1.7
			>45	5-20	Al	Bal.
AA2014	Aluminum Powder Company		<45	15 Máx.		
			<75	100	Cu	4.4
					Mg	0.4
					Si	0.7
TiCN	H.C. Starck	C	1.0-15	100	Al	Bal.
					C _{TOTAL}	9.3-10.3
					C _{LIBRE}	0.05 Máx.
					N	10.3-11.3
Sn	Goodfellow		<45	100	O	1.5 Máx.
					Sn	99.75

La morfología de las partículas permite saber como se obtuvieron. La morfología irregular que presentan las partículas de aluminio indica que fueron atomizadas en agua. En cambio, el cobre presenta una morfología dendrítica lo que demuestra que se obtuvo mediante electrolisis. En lo referente a la distribución granulométrica, mostrada en la parte (b) de la Figura 3.2, se puede observar como la campana de Gauss no es simétrica. La rama izquierda presenta un pequeño hombro. En relación a los tamaños de las partículas que componen la aleación, el índice D_{90} indica que el 90% de las partículas de la aleación tienen un tamaño inferior a las 149 micras, mientras que el D_{50} revela que 50% de las partículas de aleación presentan un tamaño inferior a 77 micras.



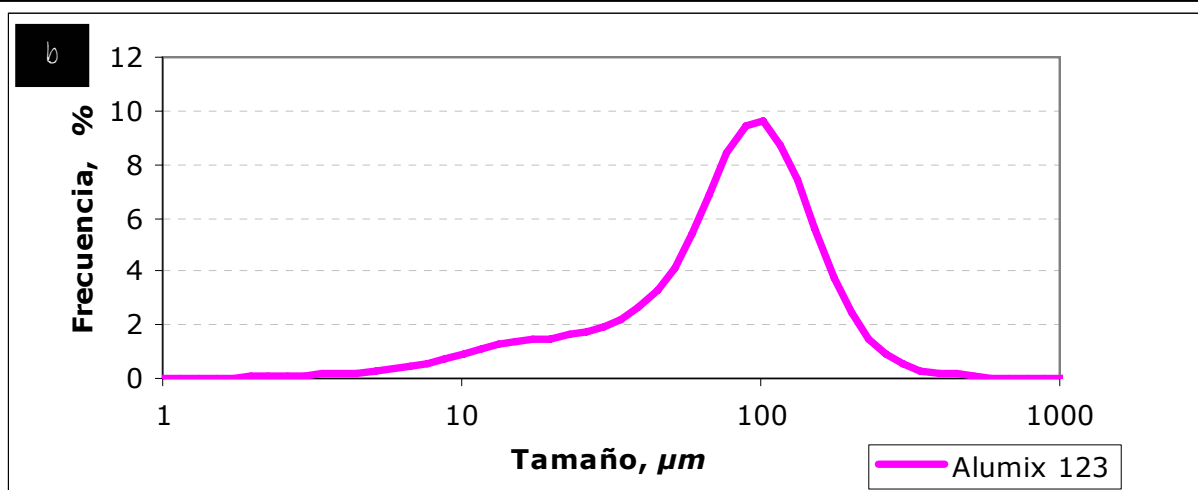


Figura 3.2. (a) Morfología del polvo y (b) distribución granulométrica de la aleación Alumix 123.

En la Figura 3.3 se muestra la morfología del polvo de la aleación AA2014 junto con su distribución granulométrica. A diferencia de la aleación anterior, el polvo de esta aleación está constituido por partículas prealeadas, donde cada partícula de polvo contiene la composición porcentual de la aleación.

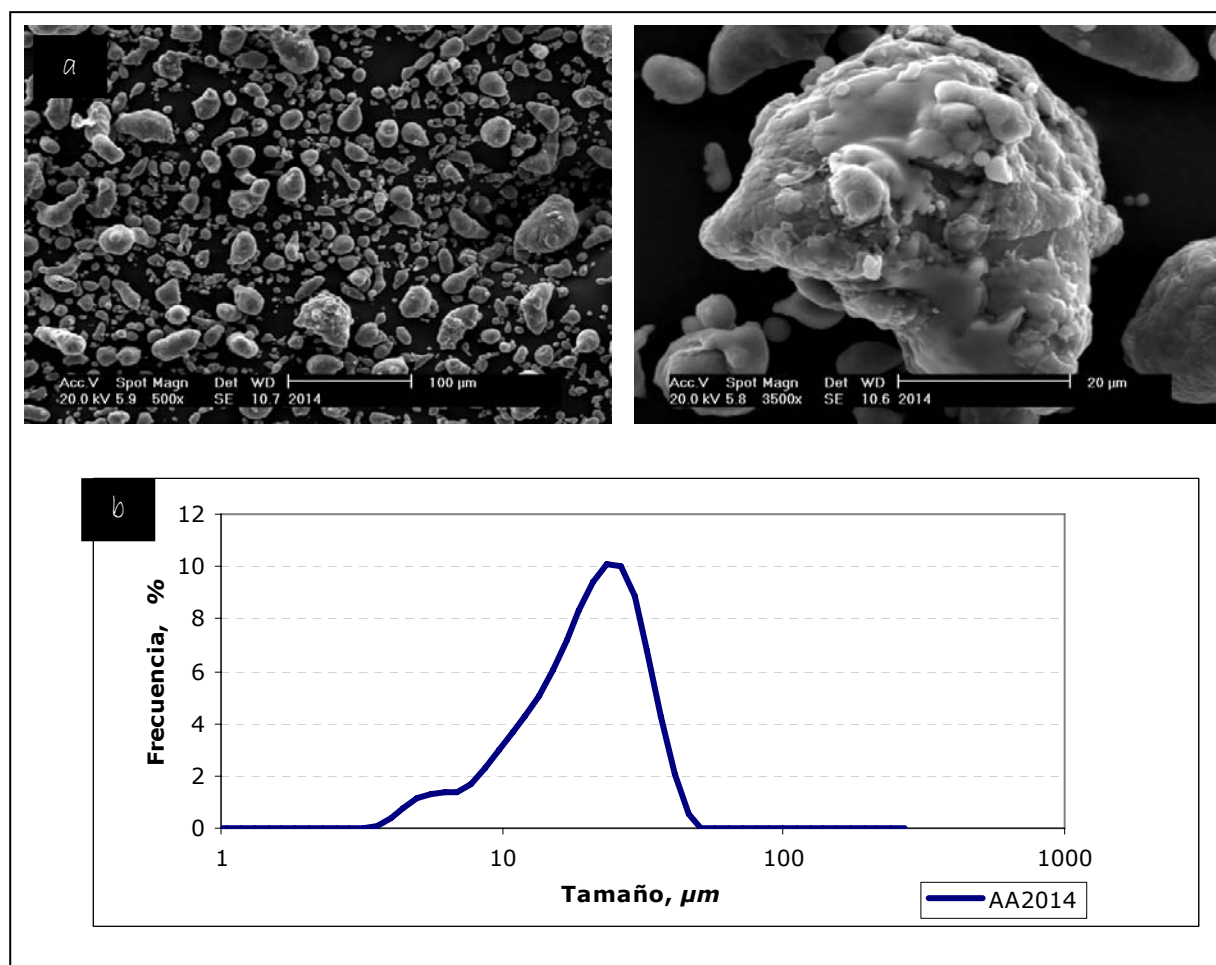


Figura 3.3. (a) Morfología del polvo y (b) distribución granulométrica de la aleación AA2014.

En el caso de la aleación AA2014, la distribución granulométrica mostrada en la Figura 3.3 (b) no es simétrica, y también se aprecia como el tamaño de las partículas de esta aleación es menor comparado con la aleación Alumix 123. El máximo de la campana de Gauss se sitúa en las 23 micras, mientras que en el caso de la aleación premezcla es de 88 micras. Estas diferencias también se observan en los índices D_{90} y D_{50} , que en este caso son de 36 y de 17 micras respectivamente.

La morfología de los polvos de estaño y de carbonitruro de titanio aparecen en la Figura 3.4. La morfología esférica de las partículas de estaño indica que ha sido obtenido mediante atomización en gas. Sin embargo, las partículas cerámicas se caracterizan por su morfología angular y su pequeño tamaño.

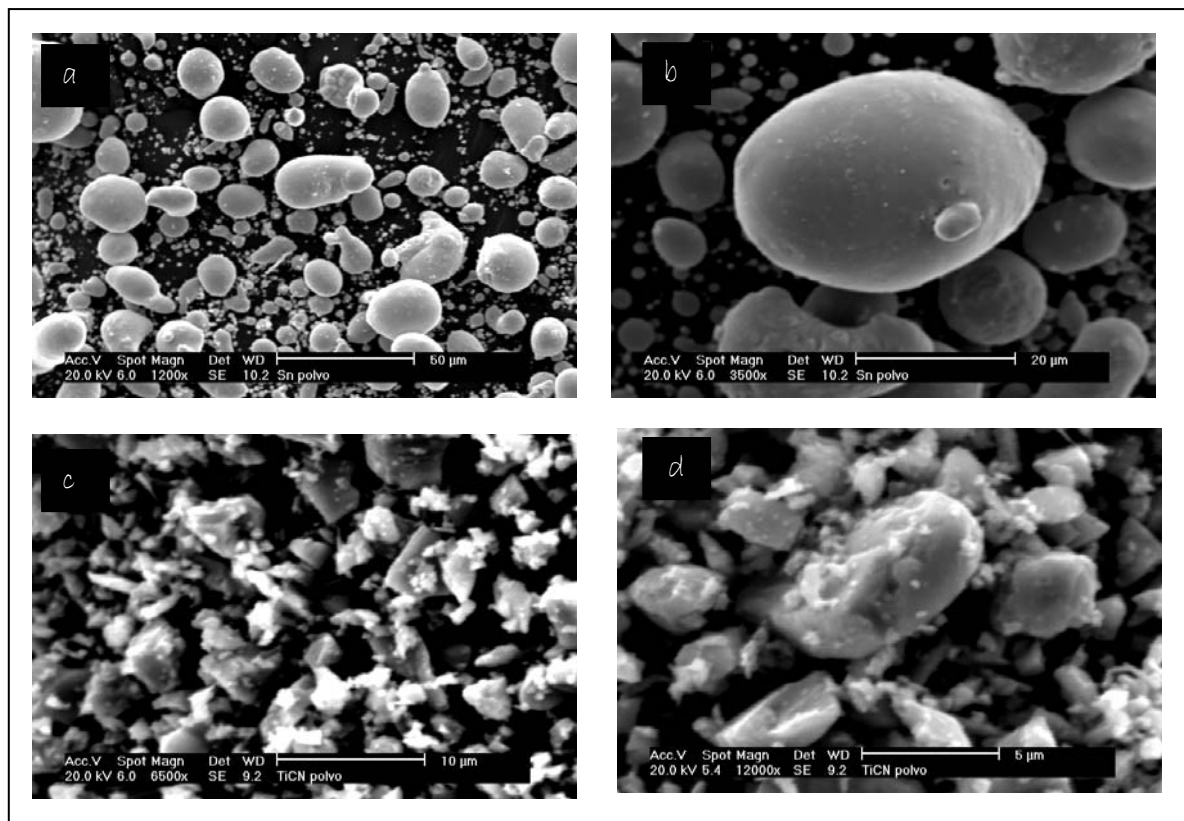


Figura 3.4. Morfología del polvo de (a), (b) estaño, y de (c) y (d) carbonitruro de titanio.

3.2. Etapa de mezcla de polvos: mezcla convencional y molienda de alta energía

Siguiendo con el esquema de la Figura 3.1, para la obtención de las aleaciones y materiales compuestos objeto de estudio, se optó por la mezcla convencional y por la aleación mecánica.

Las aleaciones y materiales compuestos fabricados así como la designación empleada se resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Aleaciones y materiales compuestos obtenidos mediante mezcla convencional.

Aleación/Material Compuesto	Nomenclatura	Método de obtención del polvo
Alumix 123	M	
AA2014	P	
Alumix 123 +0.15% Sn	M+Sn	Mezcla convencional
AA2014 + 0.15% Sn	P+Sn	Mezcla convencional
Alumix 123 aleado mecánicamente	MA	Aleación mecánica
Alumix 123 aleado mecánicamente +0.15% Sn	MA+Sn	Mezcla convencional
Alumix 123 +0.15% Sn aleado mecánicamente	MASn	Aleación mecánica
Alumix 123 aleado mecánicamente + 5% Alumix 123	MA+5%M	Mezcla convencional
Alumix 123 aleado mecánicamente + 10% Alumix 123	MA+10%M	Mezcla convencional
Alumix 123 aleado mecánicamente + 15% Alumix 123	MA+15%M	Mezcla convencional
Alumix 123 + 5% TiCN	M+R	Mezcla convencional
AA2014 + 5% TiCN	P+R	Mezcla convencional
Alumix 123 +0.15% Sn + 5% TiCN	M+Sn+R	Mezcla convencional
AA2014 + 0.15% Sn +5% TiCN	P+Sn+R	Mezcla convencional

La mezcla convencional se llevó a cabo en una mezcladora Túrbula durante 20 minutos. No se empleó ningún tipo de atmósfera protectora durante la etapa de mezclado.

La cantidad de estaño adicionada a las aleaciones es de un 0.15% en peso. Como se ha visto en la literatura y se ha comentado en el capítulo 1, esta cantidad es suficiente para apreciar un beneficio en las propiedades finales de las aleaciones a las que se adiciona. Por otro lado, la cantidad de TiCN adicionada es de un 5% en

peso. Esta cantidad se seleccionó con el objetivo de comprobar si se observaba algún beneficio tras su adición, continuando como otra vía de investigación cuyo resultados quedan reflejados en otros trabajos^{3,4}.

Por otro lado, las aleaciones Alumix 123 y Alumix 123 con estaño (M y M+Sn) fueron sometidas a molienda de alta energía. Como se expuso en el capítulo 1, la molienda presenta multitud de variables que afectan a las propiedades finales del polvo³⁻⁸.

Entre las variables del proceso más importantes a la hora de determinar la evolución y propiedades del polvo final conviene destacar:

- Tipo de molino^{9,10}, y por tanto intensidad de molienda: el hecho de emplear molinos más energéticos supone un mayor grado de deformación del polvo que se traduce en una mayor energía acumulada por el sistema. Esta energía almacenada puede beneficiar los procesos de difusión durante la sinterización debido a que el polvo está más activado y su área superficial así como sus defectos estructurales son mayores. Sin embargo, también se ha observado que al aumentar la intensidad de la molienda el grado de endurecimiento por deformación es mayor por lo que puede afectar en la etapa de compactación y posteriormente en la de sinterización.

En este trabajo de tesis, el proceso de aleación mecánica de la aleación Alumix 123 y de la aleación Alumix 123 +Sn se llevó a cabo en un molino horizontal de alta energía o attritor distribuido por la compañía Zoz (Alemania) modelo CM01. Un ejemplo de este tipo de molino se muestra en la Figura 3.5.

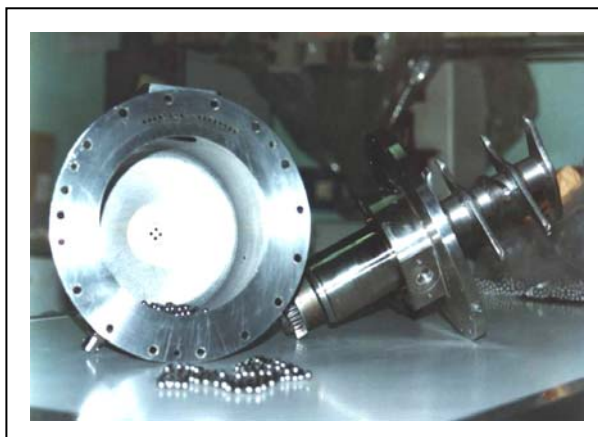


Figura 3.5. Attritor o molino de alta energía horizontal empleado en el proceso.

- Atmósfera de molienda: Como también se ha explicado anteriormente (capítulo 1) la atmósfera de molienda es un parámetro crítico en este estudio^{11,12,13}. La atmósfera seleccionada para este trabajo ha sido argón con una pureza del 99.9%.
- Otros parámetros importantes que definen la energía de molienda son el tiempo, la velocidad y la relación bolas/carga³⁻⁸. Resulta muy difícil encontrar un criterio uniforme, ya que los tiempos encontrados en la literatura oscilan entre 30 minutos y 300 horas, pasando por intervalos de tiempos intermedios, siempre en función de las características buscadas. Lo mismo sucede con la velocidad de molienda y el ratio bolas /carga. En este trabajo, el criterio para determinar el tiempo óptimo de molienda se ha basado en la homogeneidad microestructural del polvo, su composición, y tamaño de partícula. Para determinar dicho tiempo, se llevó a cabo una primera molienda en la que se realizaron extracciones de polvo cada hora para así poder monitorizar, mediante el análisis de diversas propiedades y parámetros, la evolución del proceso de molienda. La selección del resto de variables se ha basado en trabajos previos.
Tras optimizar el proceso, se realizaron varias moliendas de las distintas aleaciones. El tiempo máximo de molienda empleado fue de 30 horas como se mostrará más adelante. En la Tabla 3.3 se muestran las condiciones de molienda utilizadas.

Tabla 3.3. Condiciones del proceso de aleación mecánica de las aleaciones Alumix 123 y Alumix 123+Sn.

Atmósfera	Argón 99.9%
Temperatura Proceso, °C	22-24
Refrigerante	Agua
Agente controlador del proceso, % peso	Microwax C, 1.5%
Relación bolas:carga, peso	20:1
Diámetro de las bolas, cm	0.48
Material de las bolas	AISI 52100
Material del molino y aspas	Acero inox. 14301
Velocidad aspas, r.p.m	700

3.3. Caracterización del polvo obtenido mediante molienda de alta energía

Junto con la caracterización inicial de las materias primas, y de forma previa a la compactación, se llevo a cabo la caracterización del polvo obtenido en las distintas etapas del proceso de aleación mecánica. Se determinó su contenido en oxígeno, distribución granulométrica y densidad aparente. Además, se estudió su morfología así como sección o evolución de la microestructura, tamaño de dominio cristalino y microdeformaciones con el tiempo de molienda.

3.3.1 *Densidad aparente*

La medida de la densidad aparente del polvo aleado mecánicamente se realizó conforme a la norma MPIF número 04¹⁴ utilizando para ello un Flujómetro de Hall como el que se especifica en la norma.

3.3.2 *Distribución granulométrica*

El análisis del tamaño de partícula se llevo a cabo en un analizador de partículas mediante barrido láser Horiba LA-920 empleando para ello una solución acuosa y etanol como dispersante.

3.3.3 *Contenido en oxígeno*

Como se indicó en el capítulo anterior, el proceso de molienda puede dar lugar a cambios composicionales¹⁵ debido a reacciones con la atmósfera de molienda y el propio oxígeno absorbido en las partículas, de ahí que se realicen análisis químicos del contenido en oxígeno a lo largo de todo el proceso. Para la determinación del contenido en oxígeno se empleó un analizador de la casa LECO modelo TC-500. Este equipo permite medir el contenido en oxígeno en un amplio espectro de muestras como son metales, refractarios y materiales inorgánicos. El funcionamiento se basa en la fusión y arrastre mediante un gas inerte. La muestra tras ser pesada se introduce en un crisol de grafito donde es fundida, bajo una atmósfera de Helio, mediante el empleo de un horno de electrodos controlado a impulsos. El oxígeno se combina en forma de CO y, tras ser oxidado, llega a un detector de infrarrojos.

3.3.4 Estudio dilatométrico

Este se llevó a cabo en un dilatómetro vertical fabricado por Anter Laboratories, Inc. Unitherm, Modelo 1161V Dilatometer System. El ensayo se realizó reproduciendo el ciclo de sinterización que se detalla a continuación. La atmósfera empleada fue N_2H_2 .

3.3.5 Caracterización microestructural

Para el estudio de la morfología y de la microestructura de las partículas obtenidas durante los distintos tiempos del proceso de molienda de alta energía se empleó microscopía electrónica de barrido. En la caracterización microestructural de las muestras se empleó la espectroscopia de energía de rayos X dispersados (EDS) y difracción de rayos X.

a. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para el análisis de la evolución del polvo a través de las distintas etapas de molienda se ha empleado un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30, con filamento de W, provisto de un analizador EDAX DX-4 de espectroscopia de energía de rayos X dispersados (EDS). El potencial acelerador empleado ha sido de 20 kV.

La preparación de muestras para su observación en el SEM se ha llevado a cabo siguiendo una ruta metalográfica convencional. En primer lugar se han cortado a fin de disponer de una sección transversal representativa. A continuación, la zona afectada por el corte ha sido progresivamente eliminada mediante un desbaste con lijas de carburo de silicio de tamaño abrasivo sucesivamente menor (180, 300, 400, 600, 1000). Por último se ha llevado a cabo un pulido utilizando suspensiones de alúmina de tamaño 1 μm y 0,3 μm , hasta obtener superficies de observación con acabado especular.

b. Difracción de rayos X

El uso principal del difractómetro fue, por un lado, la identificación de las fases presentes a lo largo del proceso de molienda de alta energía y, por otro, como medio de control. La difracción de Rayos X se realizó en un difractómetro X-Pert Philips trabajando a un voltaje de 40 KV a una

intensidad de 40 mA. La radiación disponible fue K_α del cobre ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$) filtrada con un monocromador de grafito. Para obtener los picos de difracción de los elementos que componen la aleación se llevaron a cabo barridos desde $2\theta = 10^\circ$ hasta $2\theta = 120^\circ$. Para la identificación de los picos de difracción los difractogramas obtenidos se compararon con patrones disponibles en la base de datos PCPDFWIN.

Para la determinación del Tamaño de Dominio Cristalino (TDC) y las microdeformaciones se utilizaron los anchos de los picos de difracción obtenidos utilizando el método de Williamson-Hall¹⁶. Para la determinación de dicha anchura experimental en cada una de las reflexiones se realizó un ajuste del perfil de difracción utilizando el programa Profit que permite realizar el ajuste. El método Williamson-Hall permite obtener la ecuación:

$$\beta_{\text{muestra}} \cos \theta = (k\lambda_{01}/L) + 2\varepsilon \cos \theta \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde k es el factor de forma ($k=0.9$), β la anchura integral para cada reflexión, L es el TDC, y ε es la microdeformación. La representación gráfica de $\beta_{\text{muestra}} \cos \theta$ frente a $\cos \theta$ para cada reflexión da una recta cuya pendiente permite calcular la tensión interna de la red o microdeformación (ε) y la ordenada en el origen proporciona la inversa del tamaño de dominio cristalino (L).

3.4. Compactación

De acuerdo al esquema antes mostrado, tras la obtención de las aleaciones y los materiales compuestos se llevó a cabo su compactación¹⁷. La compactación de probetas de 3 gramos de peso de las aleaciones y materiales compuestos, se llevó a cabo en una prensa uniaxial semi-industrial fabricada por Gasbarre Products Incorporation. Se seleccionaron 300 MPa y 700 MPa como presiones de compactación con el fin de observar la influencia de la misma en la formación y distribución de la fase líquida, antes de la compactación se adicionó un agente lubricante (cera Microwax) a la matriz. La cantidad de lubricante a adicionar a un polvo se fija atendiendo a un balance entre diferentes objetivos:

- Densidad y resistencia en verde necesarias
- Reducción de la fricción entre partículas
- Reducción de la fuerza de extracción del compacto

Tras la compactación, las probetas fueron medidas y pesadas para determinar su densidad en verde y relativa.

3.5. Sinterización

Como ya se expuso en el capítulo 1, la etapa de sinterización¹⁸ es aquella en la que tienen lugar los fenómenos de difusión necesarios para que se produzca una unión química entre las partículas de polvo ya que, hasta ese momento, la unión es exclusivamente física.

Para llevar a cabo la sinterización existen numerosas variables a fijar como es el tiempo, la temperatura, la velocidad de calentamiento y enfriamiento, y la atmósfera de trabajo.

En el caso del presente trabajo de tesis, las muestras se sinterizaron en un horno vertical Lindberg en dos atmósferas distintas, N_2 -4.999% H_2 y N_2 de alta pureza (99.999%). Es sabido, que cuando se emplea N_2 como atmósfera de sinterización, se obtienen los valores incrementados de las diferentes propiedades^{19,20,21,22}. Sin embargo, también se alcanzan resultados óptimos cuando se emplea N_2H_2 ²³, de ahí el empleo de las dos atmósferas de sinterización en este trabajo.

El ciclo de sinterización empleado es el que se muestra en la Figura 3.6.

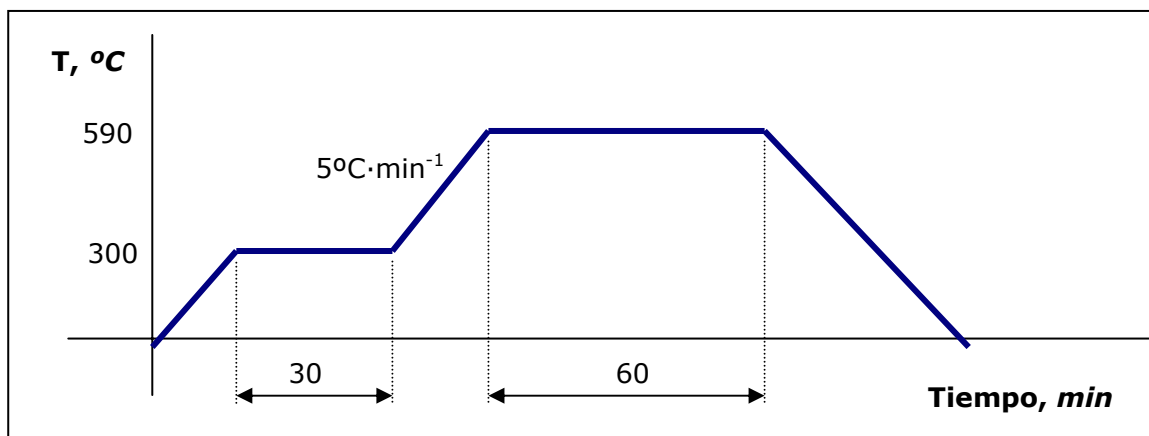


Figura 3.6. Ciclo de sinterización empleado

Antes de seleccionar el ciclo de sinterización se realizó una búsqueda bibliográfica y se realizaron estudios previos con el objeto de utilizar el ciclo más adecuado¹⁷⁻²¹. El ciclo de sinterización seleccionado comienza con el incremento de temperatura a $5^{\circ}C/min$ hasta alcanzar $300^{\circ}C$, donde se mantiene la temperatura durante 30 minutos. Durante este tiempo se asegura la completa eliminación del

lubricante. Una vez transcurridos, la temperatura continúa incrementándose hasta alcanzar los 590°C, donde se mantiene durante 60 minutos en lo que se conoce como meseta de sinterización. Esta temperatura de sinterización se fijó en base a los trabajos experimentales previos y a la información bibliográfica consultada^{19-21,24}. Finalizado este tiempo, las aleaciones y materiales compuestos se enfrían dentro del horno y con atmósfera protectora hasta alcanzar la temperatura ambiente.

3.6. Caracterización de propiedades físicas y mecánicas de los materiales sinterizados

3.6.1. Determinación de la densidad del sinterizado

El proceso de sinterización tiene como finalidad aumentar la cohesión entre las partículas de una pieza para conseguir un material más resistente que tras la compactación. Todo ello trae como consecuencia una disminución de la porosidad y una contracción de la probeta que derivan en un aumento de la densidad del material.

Para determinar la densidad real alcanzada se realizaron medidas según norma MPIF 05. Cada probeta es pesada y recubierta con laca, para sellar la porosidad superficial; posteriormente se pesa cada probeta recubierta y se sumerge en agua donde se vuelve a pesar. Con los tres valores de peso y aplicando la ecuación 3.2, basada en el principio de Arquímedes, es posible determinar la densidad de cada probeta.

$$\text{Densidad (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)} = \frac{\text{Peso sin laca (g)}}{\left[\frac{\text{Peso con laca (g)} - \text{Peso sumergido (g)}}{\rho_{\text{agua}} \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}} - \left[\frac{\text{Peso con laca (g)} - \text{Peso sin laca (g)}}{\rho_{\text{laca}} \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}} \right] \right]}$$

Ec. 3.2

La densidad de la laca empleada es de 1.1 g/cm³ y la densidad del agua se fija en 0.977 g/cm³.

El cálculo de la densidad relativa es un parámetro útil a la hora de analizar los resultados obtenidos. A partir de la densidad real obtenida en cada probeta y de la densidad teórica que debería obtenerse en función de la composición, se puede determinar la densidad relativa de acuerdo con la ecuación 3.3:

$$\text{Densidad Relativa, \%} = \frac{\text{Densidad Real}}{\text{Densidad Teórica}} \times 100 \quad \text{Ec. 3.3}$$

3.6.2. Densificación

El valor de la densificación alcanzada tras la sinterización informa de los efectos que este proceso tiene sobre el material. Para el cálculo de la densificación del material se empleó la siguiente expresión²⁰⁻²³:

$$\psi = \frac{\rho_s - \rho_v}{\rho_t - \rho_v} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde ρ_s , ρ_v y ρ_t son las densidades del sinterizado, en verde y teórica respectivamente. Valores positivos de ψ indican que el material contrae.

3.6.3. Resistencia a flexión en tres puntos

La resistencia a flexión en tres puntos (TRS, Transverse rupture strength) se ha determinado según la norma ISO 3327-1975. La configuración es tal que la probeta se sitúa sobre los dos rodillos soporte y se carga con el tercer rodillo que se situará a una distancia intermedia entre los dos rodillos anteriores (Fig.3.7).

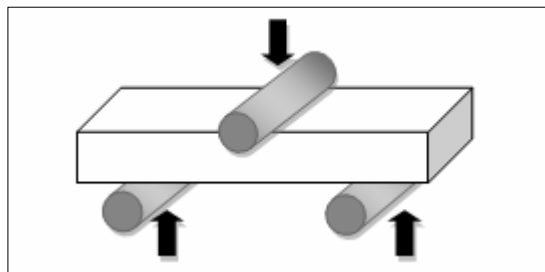


Figura 3.7. Esquema del ensayo de flexión en tres puntos.

La resistencia a flexión (TRS) se obtiene mediante la Ecuación 3.5:

$$TRS = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot w \cdot t^2} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Donde F es la carga de rotura, expresada en Newtons, L es la distancia entre apoyos, que es constante e igual a 23.81 mm, w es el alto expresado en mm y t es el ancho expresado también en mm.

3.6.4. Dureza

La determinación de la dureza²⁵ de las muestras se llevó a cabo por medio del durómetro universal de la compañía Gnehm, con capacidad de aplicar hasta 250 N de carga. El indentador utilizado fue de tipo Vickers, se realizaron cinco medidas en cada aleación o material compuesto empleando para ello un diamante de forma piramidal de ángulo entre caras opuestas de 136°, de acuerdo con el estándar ISO 146. El procedimiento de medida siguió los pasos descritos en la norma MPIF 43. La carga aplicada fue de 30 N con un tiempo de aplicación de 10 segundos.

3.7. Análisis microestructural y de porosidad de los materiales sinterizados

El análisis microestructural de las aleaciones y los materiales compuestos una vez sinterizados se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las condiciones de trabajo se han explicado en el apartado 3.3.5 (b).

Por otro lado, el análisis de la porosidad se realizó mediante análisis de imagen, con ayuda del program SCN Image, sobre diez imágenes de cada material y de cada muestra tomadas mediante microscopía electrónica de barrido con el detector de electrones retrodispersados (BSE). Con los valores obtenidos a partir de este programa y con ayuda de un programa estadístico se obtuvieron los valores que han permitido evaluar la porosidad.

Es importante tener en cuenta que las imágenes analizadas se han tomado de zonas del interior de la muestra del material, lo que significa que sólo se ha evaluado la porosidad de la zona interior, sin tener en cuenta para ello la porosidad de bordes, y, de haberla contabilizado, se incrementarían notablemente los valores de porosidad obtenidos. Por ello, este estudio consiste en un análisis cualitativo de

la porosidad de los distintos materiales con el objeto de analizar la evolución de la sinterización y no de un resultado cuantitativo.

- 1 Ruiz-Navas, E.M., *Materiales Compuestos de Matriz Metálica Reforzados con Carburos. Optimización del Proceso de Obtención vía Aleación Mecánica*. Tesis Doctoral (1999)
- 2 Fogagnolo J.B., *Estudo do Processo de Fabricacao de Materiais Compósitos de Matriz de Aluminio por Metallurgia do Pó, via Moagem de Alta Energia e Extrusao*. Tesis Doctoral (2000)
- 3 Benito González S., *Influencia de la adición de TiCN a una aleación de aluminio de la serie 2xxx*, Proyecto de fin carrera (2005)
- 4 Ruiz-Navas E.M., Delgado Tienda M.L., Benito González S., Gordo E.d, Study of TiCn additions to an 2xxx series aluminim alloy, *Proceddings World Powder Metallurgy Congress, Korea* (2006)
- 5 Suryanarayana C., *Mechanical alloying and milling*, *Progress in Materials Science*, 46 1-2 (2001) 1-184
- 6 Lu L., Lai M.O., *Mechanical Alloying*, Ed. Kluwer Academic, 1998
- 7 Ruiz Amador D., *Obtención de Aceros Pulvimetalúrgicos de Baja Aleación mediante Polvos Aleados Mecánicamente: Optimización, Estudio y Comparación con la Vía Convencional*. Tesis Doctoral (2003)
- 8 Gómez Jimenez B., *Desarrollo de nuevos materiales compuestos de matriz hierro basados en el sistema Fe-TiCN*, Tesis Doctoral (2007)
- 9 Michel D., Mazerolles L.; Begin-Colin S., *Mechanical alloying of oxides*, *Annales de Chimie: Science des Materiaux*, 22-6 (1997) 403
- 10 Lu L., Lai M.O., Zhang, S., *Modeling of the mechanical-alloying process*, *Journal of Materials Processing Technology* 52 2-4 (1995) 539-546
- 11 Suryanarayana C., Ivanov E., Boldyrev V.V., *The Science and the Technology of Mechanical Alloying*, *Materials Science and Engineering*, A304-306 (2001) 151-158
- 12 Benjamin J.S., Volin T.E., *The Mechanism of Mechanical Alloying*, *Metallurgical Transactions*, 5 (1974) 1929-1934
- 13 Cintas, J., Montes, J.M. Cuevas F.G., Herrera E.J., *Heat-resistant bula nanostructured P/M aluminium*, *Journal of Alloys and Compounds*, (2007)
- 14 Determination of Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Apparatus. 04 Standard Test Method for Metal Powder and PM Products. MPIF Standard (1992)
- 15 Courtney T.H., *Process modeling of mechanical alloying (overview)*, *Materials Transactions JIM* 36-2 (1995) 110-122
- 16 Klug H.P., Alexander L., *X-ray procedures for Crystalline and Amorphous Materials*. Ed. John William & Son, 1954
- 17 Determination of Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy Products. 05 Standard Test Method for Metal Powder and PM Products. MPIF Standard (1992)
- 18 German R.M., *Liquid Phase Sintering*, Ed. Plenum Press (1985)

- 19 Martin J.M., Castro F., *Liquid phase sintering of P/M aluminium alloys: Effect of processing conditions*, Journal of Materials Processing Technology, 143-144 1 (2003) 814-821
- 20 Schaffer G.B.; Hall B.J., *The influence of the atmosphere on the sintering of aluminum*, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 33-10 (2002) 3279-3284
- 21 Schaffer G.B., Hall B.J., Bonner S.J., Huo S.H., Sercombe T.B., *The effect of the atmosphere and the role of pore filling on the sintering of aluminium*, Acta Materialia 54 (2006) 131-138
- 22 Schaffer G.B. et al., *The effect of tin and nitrogen on liquid phase sintering...*, Acta Materialia (2008), doi 10.1016/j.actamat.2008.01.047
- 23 Delgado M.L., Ruiz-Navas E.M., Gordo E., Torralba J.M., *Enhancement of liquid phase sintering through Al-Si additions to Al-Cu systems*, Journal of Materials Processing Technology, 162-163 SPEC. ISS. (2005) 280-285
- 24 G. B. Schaffer, T. B. Sercombe and R. N. Lumley, *Liquid phase sintering of aluminium alloys*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 67 1-3 (2001) 85-91
- 25 Determination of hardness of Powder Metallurgy Materials. 51 Standard Test Method for Metal Powder and PM Products. MPIF Standard (1992)

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1. Caracterización de las aleaciones base

a. Presión de compactación: 300 MPa

En la Figura 4.1 se muestran los resultados de densidad en verde, densidad del sinterizado y densificación de las aleaciones base obtenidos tras su compactación a 300 MPa y posterior sinterización a 590°C durante 60 minutos. Comenzando con los valores de densidad en verde, en la Figura 4.1 (a) se observa que el valor que alcanza la aleación base premezcla o mezcla (M) es superior al que presenta la aleación base prealeada (P). Esta diferencia entre ambas aleaciones se debe principalmente a que la aleación Alumix 123 es una mezcla de polvos elementales de los distintos componentes de la aleación y, además, está constituida mayoritariamente por partículas de aluminio elemental, lo que le confiere un carácter más dúctil a la aleación. En cambio, la aleación base AA2014 que está, sin embargo, compuesta por polvos prealeados, donde los elementos de

la aleación se encuentran formando parte de cada una de las partículas que la componen, presenta mayores problemas en la compactación debido a que el polvo se encuentra muy endurecido por precipitación y solución sólida.

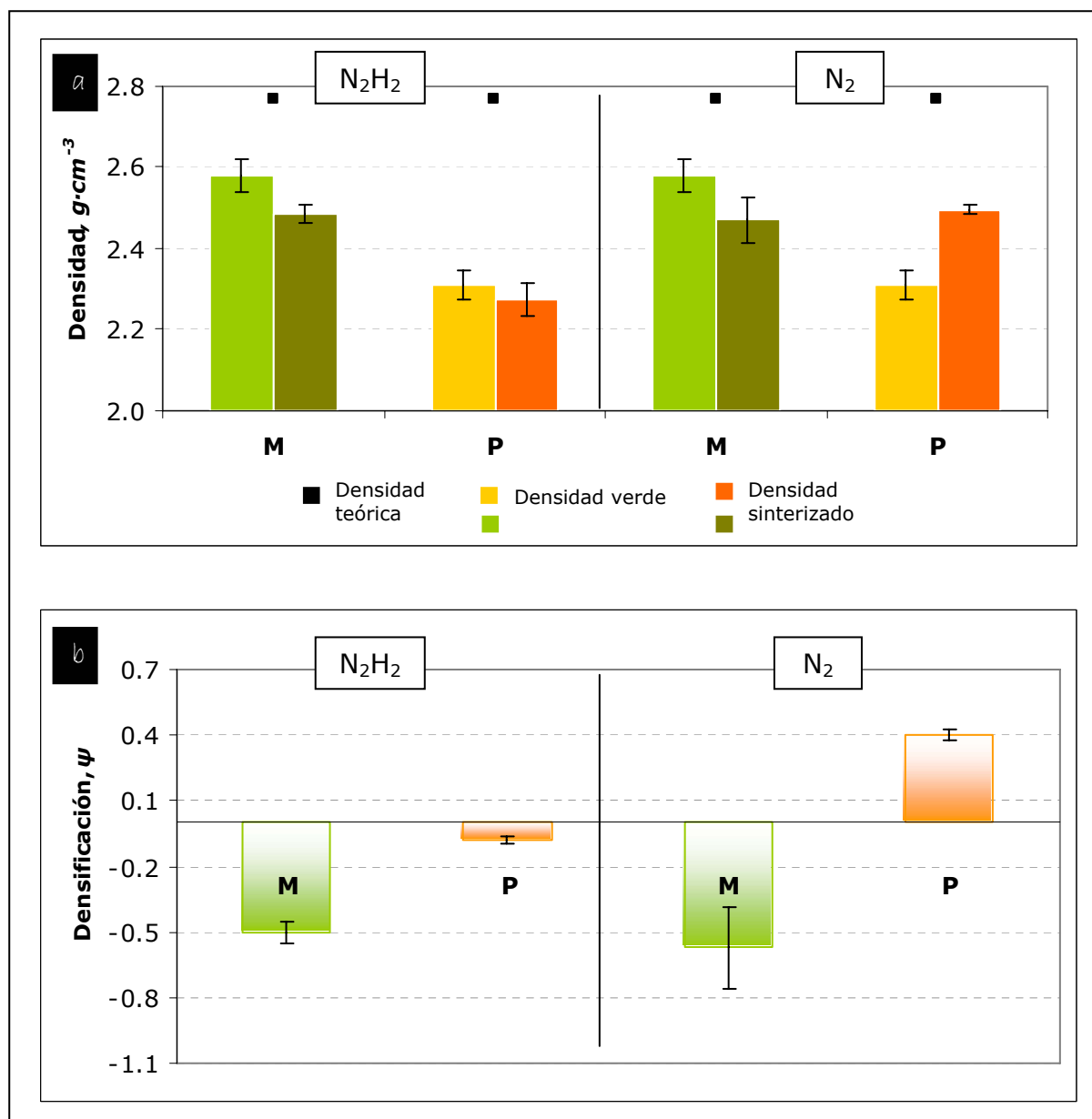


Figura 4.1. (a) Densidad en verde y densidad del sinterizado, y (b) densificación de las aleaciones Alumix 123 (M) y AA2014 (P), compactadas a 300 MPa y sinterizadas a 590°C en N₂H₂ y N₂.

El hecho de trabajar con una aleación compuesta por polvos elementales o por polvo prealeado se configura como un factor condicionante para los valores, tanto de densidad en verde como de densidad de sinterizado, que se obtengan¹.

Otra forma de expresar estos resultados es mediante la densidad relativa, cociente entre la densidad en verde y la densidad teórica expresada como porcentaje. Los valores de densidad relativa en verde (Tabla 4.1) confirman los

resultados presentados en la figura anterior. Estos valores revelan que la densidad relativa en verde de la aleación base mezcla (M) está por encima del 90% incluso a 300 MPa de presión de compactación, valor que se acerca bastante al valor de densidad teórica, mientras que la aleación base prealeada (P) sólo supera el 80% de densidad relativa en verde, como se ha comentado anteriormente, debido a su menor capacidad de deformación.

Tabla 4. 1. Densidad relativa en verde de las aleaciones base.

Aleación		Densidad relativa en verde, %
Alumix 123	M	93.1 ± 1.5
AA2014	P	83.4 ± 1.3

Pasando a analizar los valores de densidad del sinterizado, estos presentan tendencias muy distintas dependiendo de la atmósfera de sinterización y de la aleación que se estudie. En el caso de sinterizar N_2H_2 , la aleación base mezcla (M) presenta mayor densidad que la aleación base prealeada (P). Al sinterizar N_2 , el valor de densidad de la aleación base mezcla (M) no experimenta una variación importante con respecto a la sinterización en N_2H_2 , mientras que la densidad de la aleación base prealeada (P) incrementa su valor con respecto al obtenido cuando se sinteriza en N_2H_2 . Estos resultados indican que la aleación base prealeada (P) es mucho más sensible a la atmósfera de sinterización mientras que la otra aleación base no se ve tan influenciada.

De los valores de densidad del sinterizado representados destaca también como sólo para la aleación prealeada (P) sinterizada en N_2 el valor de densidad supera al valor de densidad en verde de partida. Esto supone que esta aleación consolidada en estas condiciones es la única que consigue superar el valor de las densidades en verde.

Antes de comenzar con los datos representados en la Figura 4.1 (b), conviene recordar que la densificación es un parámetro que se utiliza para determinar si un compacto ha expandido o contraído con respecto a sus dimensiones originales durante la etapa de sinterización. Valores negativos indican que el material ha expandido.

Los valores de la Figura 4.1 (b) reflejan que todos los compactos han expandido, exceptuando la aleación base prealeada (P) sinterizada en N_2 . Estos valores negativos de densificación confirman lo comentado anteriormente; no se

ha conseguido superar los valores de densidad en verde de partida tras sinterizar las aleaciones.

De la representación también se deduce que la aleación base prealeada (P) se ve favorecida con el empleo de atmósferas de sinterización de N_2 , mientras que la aleación base mezcla (M) no experimenta mejora alguna; es más, disminuye su valor de densificación, ya que el valor de densidad del sinterizado que se obtiene en N_2 es menor que el obtenido en N_2H_2 además de incrementarse notablemente la dispersión de resultados. Por tanto, se podría decir que a esta presión de compactación, el uso de N_2 como atmósfera de sinterización, sólo favorece a la aleación prealeada (P).

Si se calculan los valores de densidad relativa del sinterizado (Tabla 4.2), se comprueba que, por un lado, se incrementa el valor de densidad relativa de la aleación base prealeada (P) al utilizar atmósfera de N_2 , mientras que los valores de la aleación base mezcla (M) se mantienen prácticamente constantes, eso si, disminuyendo para ambos la dispersión de los resultados obtenidos en N_2 .

Tabla 4.2. Densidad relativa del sinterizado de las aleaciones base.

Aleación		Densidad relativa sinterizado, %	
		N_2H_2	N_2
Alumix 123	M	89.7 ± 1.0	89.2 ± 0.5
AA2014	P	82.1 ± 1.6	90.1 ± 0.4

Para explicar los valores de densificación negativos de la aleación base mezcla (M), es importante considerar que la expansión observada para las aleaciones de aluminio de la serie 2xxx compuestas por mezclas elementales de polvos durante el proceso de sinterización es un fenómeno ya conocido^{2,3,4}. Kehl y Fischmeister² han intentado explicar estos cambios dimensionales y han encontrado cuatro posibles causas. Una primera es la penetración del líquido en la zona de contacto entre las partículas ya que, en su opinión, el líquido eutéctico moja a la alúmina que recubre estas partículas. Profundizando en su estudio, indican como segunda causa posible la distribución más rápida del líquido Al-Cu entre la envoltura de óxido de aluminio y la superficie metálica propiamente dicha, penetrando a través de los contactos puntuales metal-metal creados durante la compactación. La capa de óxido permanece en gran medida intacta en este estadio y es capaz de encerrar el metal líquido como una bolsa. Como tercera causa apuntan al aumento de volumen que experimentan las partículas de aluminio al

disolver cobre en su interior. Finalmente, la cuarta razón es la formación de la fase líquida en la intercara Al/fase θ (Al_2Cu), lo cual provoca una mayor separación entre las partículas.

Otra de las posibles causas que justificarían la mayor densificación alcanzada por la aleación base prealeada (P) es el tamaño de partícula. En el capítulo 3 se observaron las diferencias en las curvas de distribución granulométrica de ambas aleaciones. El polvo que compone la aleación prealeada (P) presenta un menor tamaño de partícula, lo que favorece los procesos de difusión durante la sinterización, facilitando así el avance de la misma.

Varios investigadores han documentado la influencia que tiene la atmósfera de sinterización en parámetros como la densidad y la densificación. En uno de los primeros artículos de investigación acerca de la sinterización de aluminio, Dudas y Dean⁵ demostraron que la mezcla de dos gases empleada como atmósfera de sinterización no beneficiaba las propiedades de las aleaciones estudiadas. Más adelante, Dudas y Thompson⁶ comprobaron que el nitrógeno es mucho más efectivo como atmósfera de trabajo que la amonía disociada o el vacío. Ya en trabajos más recientes, Martin y Castro⁷ observaron que una atmósfera de nitrógeno es más efectiva que emplear vacío con aleaciones Al-Mg, y como, sin embargo, el vacío parece más adecuado en el caso de aleaciones Al-Cu, sugiriendo que las diferencias en ambos comportamientos se deben a diferencias en la velocidad de enfriamiento tras sinterizar. Pero han sido Schaffer y Hall⁸ los que han explicado el posible mecanismo de la mejora observada en este tipo de aleaciones cuando se emplea nitrógeno, a través de la formación de AlN. Posteriormente, este razonamiento se ha visto confirmado por Pieczonka et al⁹, que demostraron la formación de AlN y que sugieren que, mediante la formación de este compuesto, se produce la interrupción de la capa de alumina y por tanto se favorecen los procesos de difusión.

Basado en lo expuesto por Schaffer y Hall⁸, la explicación de la mejora observada cuando se emplea N_2 , está directamente relacionada con la capa de óxido. Durante el proceso de compactación, la deformación de las partículas de aluminio da lugar a que se originen discontinuidades en la capa de óxido. Aunque durante el proceso de sinterización se empleen atmósferas no oxidantes, como es el caso de las atmósferas empleadas en este estudio, N_2H_2 o N_2 , desde la etapa de compactación hasta la sinterización los compactos están en contacto con el oxígeno de la atmósfera. El oxígeno presente tiende a reaccionar con el aluminio que queda expuesto en la superficie para regenerar la capa de óxido. Una vez que los

compactos están siendo sinterizados, la cantidad de oxígeno presente es mucho menor, lo que significa que la cantidad de oxígeno que hay en contacto con las caras externas del compacto es mayor que la cantidad de oxígeno que hay en el interior de la red de poros, ya que al haber menor cantidad de oxígeno, la velocidad de difusión hacia el interior es menor. Dentro de los poros, el oxígeno se consumirá de manera más rápida y será repuesto por el gas que difunde del exterior, y por tanto, la presión parcial del oxígeno con respecto al nitrógeno caerá. Sólo en la parte interna del compacto, en la zona de la red de poros, es donde el mecanismo de auto-consumo del oxígeno tiene lugar ya que es donde únicamente el oxígeno no es repuesto a la velocidad necesaria. Durante la expansión térmica que sufre el compacto en el proceso de sinterización se vuelven a crear nuevas discontinuidades en la capa de óxido. En las zonas en las que haya oxígeno, la capa de óxido se regenerará, pero en las zonas en las que el oxígeno ya ha sido auto-consumido, el aluminio superficial queda en contacto con el otro gas que forma parte de la atmósfera de sinterización, por ejemplo, N_2 . En esta atmósfera, el metal reacciona según la siguiente expresión:



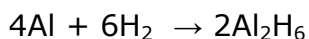
Ec. 4.1

Esta reacción es exotérmica, lo cual provocará un aumento local de la temperatura, originando una pequeña fusión en esa zona, lo que ayuda al avance del proceso de sinterización.

En un trabajo posterior de estos mismos autores¹⁰, se profundiza en el estudio de la influencia de la atmósfera durante la sinterización de aleaciones Al-Cu-Mg-Si con diferentes contenidos de los aleantes. Los resultados de este estudio confirman los beneficios de utilizar N_2 como atmósfera de trabajo y, asimismo, fundamentan lo que podría ocurrir durante la sinterización cuando se emplea N_2H_2 , y la posible causa por la que se obtienen peores resultados.

Los resultados que estos investigadores¹⁰ han encontrado revelan que las aleaciones que sinterizadas en N_2 presentaban unos valores de densificación positivos, expandían cuando se trabajaba en N_2H_2 . Una posible explicación podría estar relacionada con el gas que rellena los poros y con la reacción que tiene lugar en su interior, y que produce un incremento de la presión dentro de los mismos. Analizaron los posibles elementos que pueden reaccionar con el H_2 de la atmósfera, y descartaron los componentes del lubricante (al comprobarse que se obtenían prácticamente los mismos valores cuando se emplea y cuando no), y el cobre,

aleante mayoritario, ya que no hay reacción conocida entre ambos. Por lo tanto, el único candidato que reaccionaría con el oxígeno de la atmósfera y produciría un producto de reacción que evitaría que la aleación contraiga es el aluminio. Las reacciones que podrían tener lugar son:



Los productos de estas reacciones son hidruros de aluminio, que normalmente se consideran inestables y se descomponen a temperaturas superiores a 150°, pero hay evidencias de la presencia de AlH_3 y Al_2H_6 a bajas presiones. Las reacciones de la ecuación 4.2 podrían causar la disminución de la presión parcial de H_2 en los poros y crear de, este modo, un gradiente de hidrógeno entre los poros y la atmósfera externa. Puesto que la solubilidad del hidrógeno es alta en aluminio líquido, el hidrógeno puede migrar a lo largo del camino que se crea de aluminio líquido y rellenar los poros, creando una nueva presión dentro de ellos. Así se retardaría el llenado de los poros, incluso en los poros pequeños, puesto que la presión dentro de los poros superaría el menisco de presión del líquido. El hecho de que se rellenen de nuevo los poros con hidrógeno no sucede cuando se utiliza nitrógeno puesto que no es suficientemente soluble en aluminio líquido. Es importante tener en cuenta que todo este razonamiento concuerda con los resultados experimentales, pero no se ha comprobado ni se conoce el mecanismo de formación del hidruro de aluminio.

Una vez analizada la influencia de la atmósfera de sinterización en la densidad y densificación, en la Figura 4.2 se representan los valores de resistencia a flexión y dureza para ambas aleaciones y se refleja que, al igual que ocurre con la densidad del sinterizado y la densificación, los valores de la aleación mezcla (M) disminuyen cuando se trabaja con N_2 como atmósfera de sinterización.

Sin embargo, la aleación prealeada (P) presenta un comportamiento opuesto, ya que el empleo de N_2 como atmósfera de sinterización mejora considerablemente los valores de las propiedades mecánicas, al igual que ocurría con la densidad del sinterizado y la densificación. Esta representación pone de manifiesto, una vez más, la diferente sensibilidad de las aleaciones a la atmósfera de trabajo. Otra de las conclusiones que se pueden extraer de la Figura 4.2 es que la atmósfera de trabajo no es el único factor que influye en las propiedades mecánicas ya que, independientemente de la atmósfera empleada, los valores de resistencia a flexión de la aleación prealeada (P) son siempre inferiores a los que

presenta la aleación mezcla (M), hecho que podría estar directamente relacionado con la porosidad de las aleaciones.

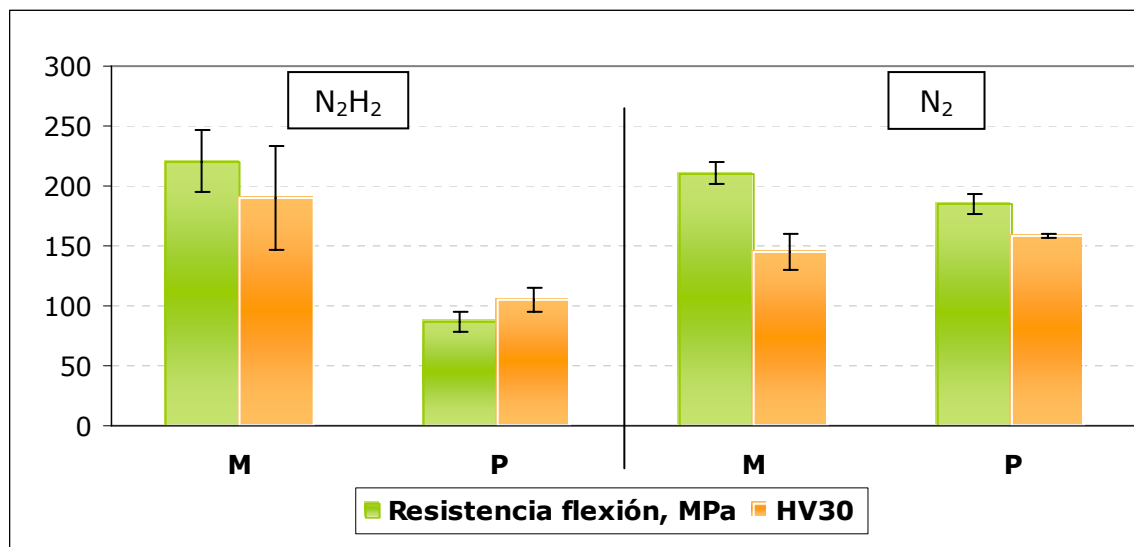


Figura 4.2. Resistencia a flexión y dureza de las aleaciones base compactadas a 300 MPa y sinterizadas en N₂H₂ y N₂.

En lo referente a los valores de dureza, la aleación base mezcla (M) sinterizada en N₂H₂ presenta un valor superior al de la aleación base prealeada (P). Sin embargo, esta tendencia cambia cuando se utiliza atmósfera de N₂, donde la dureza de la aleación compuesta por polvo prealeado aumenta con respecto al caso anterior y, además, es ligeramente mayor que el valor que presenta la aleación mezcla (M). De este modo, la tendencia que siguen los valores de dureza es la misma que los valores de densidad del sinterizado, lo que confirma su dependencia.

Para finalizar el estudio y caracterización de las aleaciones base compactadas a 300 MPa, se realizó un análisis microestructural y de la porosidad. En la Figura 4.3 se presenta una micrografía de una aleación Pulvimetalúrgica perteneciente a la serie 2xxx, donde se identifican los distintos componentes y, a continuación, se estudian las microestructuras correspondientes a las aleaciones base.

En la micrografía de la Figura 4.3, realizada en BSE, se identifican las distintas zonas que pueden aparecer en la microestructura de una aleación Al-Cu. En ella se pueden distinguir principalmente tres tonalidades atendiendo al contraste de las distintas composiciones. Las zonas más oscuras se corresponden con los poros del material. Las zonas blancas se identifican mediante EDS como zonas ricas en cobre, y tienen su origen en la fase líquida producida durante el

proceso de sinterización, como ya se ha indicado en la introducción de esta memoria de tesis.

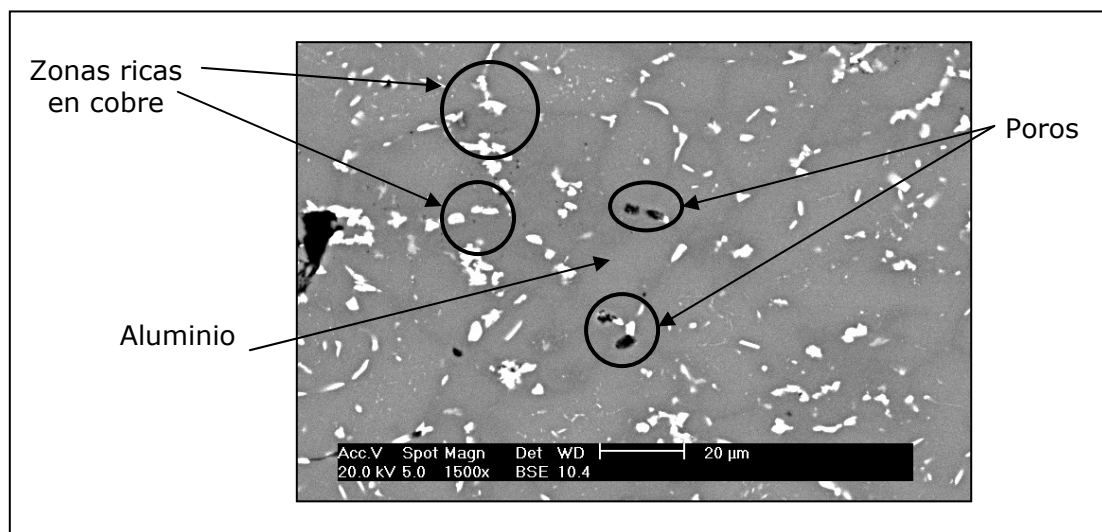


Figura 4.3. Microestructura tipo de una aleación Al-Cu.

Este líquido aparece como consecuencia de la fusión del eutéctico $\text{Al} + \text{Al}_2\text{Cu}$ (θ) formado tras la reacción entre el aluminio y el cobre. Por último, el color gris predominante en la micrografía se corresponde con el aluminio, mayoritario en ambas aleaciones.

Las micrografías correspondientes a las aleaciones base sinterizadas se presentan en la Figura 4.4, donde se aprecian diferencias importantes dependiendo de la aleación y de la atmósfera de trabajo. Se comprueba en ellas que la distribución de las zonas ricas en cobre es mucho más homogénea en el caso de la aleación base mezcla (M), ya que están uniformemente distribuidas entre los bordes de partículas y en pequeñas piscinas o "pools" en el interior de las mismas. Estas pools se forman por precipitación del cobre que se encuentra disuelto en el aluminio y, como se indicó anteriormente, son responsables de la expansión del compacto.

En el caso de las microestructuras de la aleación base prealeada (P), las zonas ricas en cobre se localizan solamente en ciertos límites de partículas, y su presencia en pools interiores no es tanta como en el caso de la otra aleación base. Por otro lado, y al igual que ocurría con los valores de densidad, la aleación prealeada (P) parece ser más sensible al cambio de la atmósfera de trabajo que la aleación mezcla (M). En las microestructuras de la aleación base prealeada (P) se aprecia con claridad que ha disminuido la porosidad cuando se sinteriza en N_2 , y el modo en que las partículas comienzan a unirse entre ellas, dificultando la

identificación clara de los límites. Asimismo, las zonas ricas en cobre aparecen mejor distribuidas.

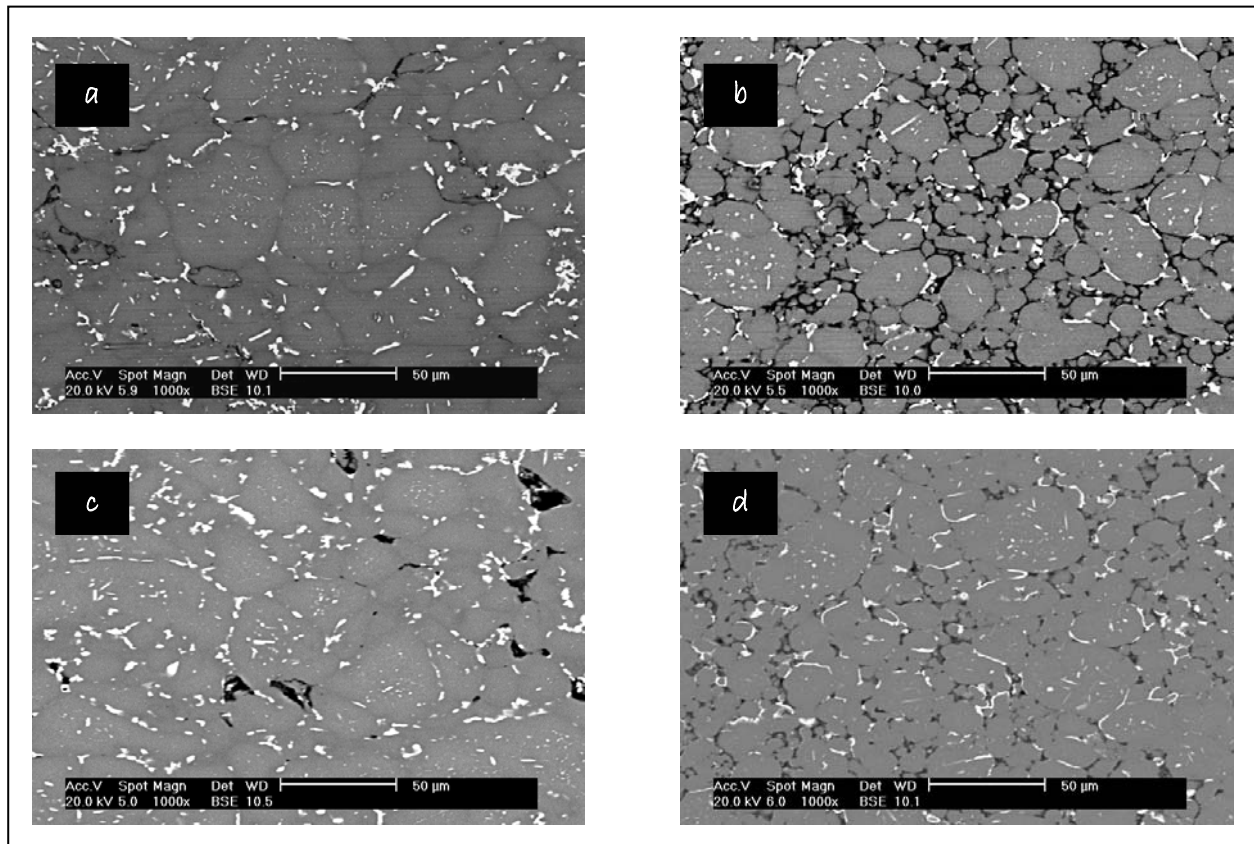


Figura 4.4. Microestructuras de las aleaciones Aluminix 123 (M) en (a) N_2H_2 y (c) N_2 , y 2014 (P) en (b) N_2H_2 y (d) N_2 , compactadas a 300 MPa.

A continuación se muestran los resultados de porosidad de las aleaciones mediante análisis de imagen. Para ello, el programa utilizado SCION IMAGE (capítulo 3.7) permite diferenciar entre las zonas de material y las zonas de porosidad (Fig.4.5).

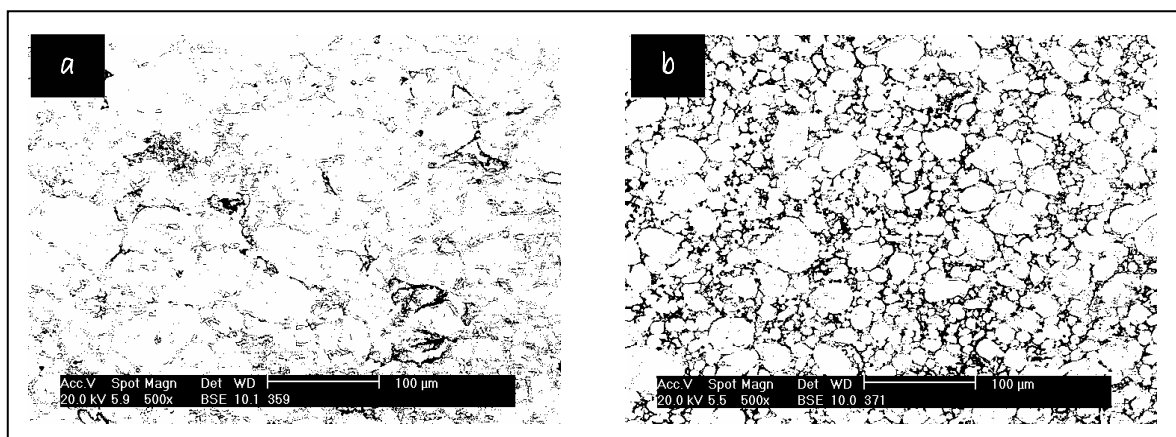


Figura 4.5. Microestructuras de las aleaciones (a) Aluminix 123 (M) y AA2014 (P) en binario.

En la figura se muestra una imagen tratada por el programa donde se pueden apreciar dos tonalidades, una clara y otra oscura, de modo que se considera que la imagen está en configuración binaria, es decir sin gama de grises.

La Tabla 4.3 resume los resultados obtenidos tras tratar las micrografías de las aleaciones base.

Tabla 4.3. Porosidad de las aleaciones base compactadas a 300 MPa.

Aleación		Porosidad, %	
		N ₂ H ₂	N ₂
Alumix 123	M	3.08 ± 0.02	3.22 ± 0.04
AA2014	P	5.15 ± 0.04	4.34 ± 0.03

Los valores indican el porcentaje de porosidad de las aleaciones base. Conviene recordar, como se indicó en el capítulo 3, que estos valores corresponden a imágenes tomadas del interior de las probetas y nunca de su superficie, por lo que estos valores no revelan la porosidad de manera cualitativa sino cuantitativa. Lo que más destaca es que la porosidad de la aleación base mezcla (M) es menor que la porosidad de la aleación base prealeada (P) independientemente de la atmósfera de trabajo empleada. Otro de los aspectos importantes que de nuevo se ponen de manifiesto es que la aleación base prealeada (P) es mucho más sensible al cambio de atmósfera, y se ve favorecida cuando se emplea N₂, disminuyendo la porosidad casi un 1%.

A partir de los datos obtenidos mediante análisis de imagen, se puede determinar también el tamaño, estimado como perímetro lineal, de los poros. En la Figura 4.6 se representa la distribución del tamaño de los poros de la aleación base mezcla (M) sinterizada en N₂H₂ y N₂. Las figuras muestran que al sinterizar en N₂H₂ (Fig. 4.6 a), la mayor parte de los poros presenta un tamaño máximo de 10-11 μm , mientras que solo una pequeña parte de los mismos tiene un tamaño entre 14 y 15 μm . También se observa que hay presencia de porosidad con tamaños comprendidos entre 0 y 2 μm , y 5-10 μm .

Por otro lado, cuando se sinteriza esta misma aleación en N₂, la evolución de la porosidad es la que se presenta en la Figura 4.6 (b). Los datos representados muestran que el tamaño máximo es de 30 μm . La mayor parte de la porosidad tiene un tamaño máximo de 21-22 μm , y cierta cantidad que tiene un tamaño lineal comprendido entre 8-20 μm y 22-30 μm . A partir de este tamaño, la cantidad de poros con perímetros mayores es mucho menor, pero están presentes.

Estos resultados revelan que cuando se sinteriza la aleación base mezcla (M) en N_2 , la porosidad es mayor tanto en cantidad como en tamaño, sustentando la disminución de densidad del sinterizado observada y la caída en el valor de densificación. De igual forma, la presencia de una mayor cantidad de porosidad explicaría la pérdida de resistencia a flexión donde, no sólo la porosidad, sino un mayor tamaño puede ser crítico al actuar como punto de concentración de tensiones.

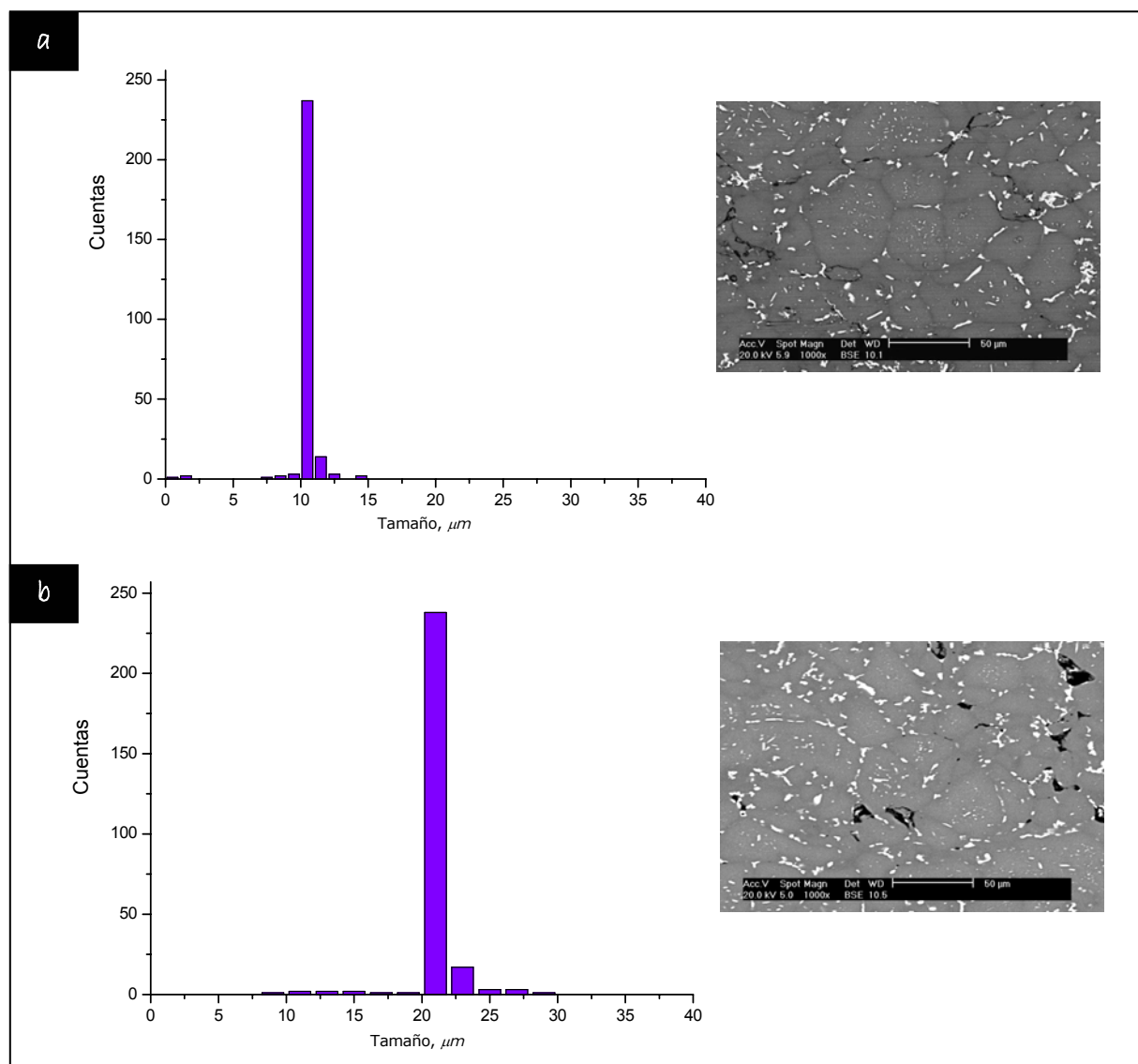


Figura 4.6. Distribución del tamaño de los poros de la aleación base mezcla (M) sinterizada en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

Sin embargo, un comportamiento opuesto es el que presenta la aleación base prealeada (P). En la Figura 4.7 se aprecian diferencias importantes tanto en tamaño como en distribución de la porosidad.

Cuando se trabaja en N_2H_2 , tanto el rango de tamaños como la cantidad de los poros es notablemente mayor que cuando se utiliza N_2 . Estas diferencias no sólo se aprecian en estas representaciones sino que se observaron en los valores de densidad, densificación y en las propiedades mecánicas, siendo particularmente destacable la caída de resistencia a flexión de esta aleación en N_2H_2 .

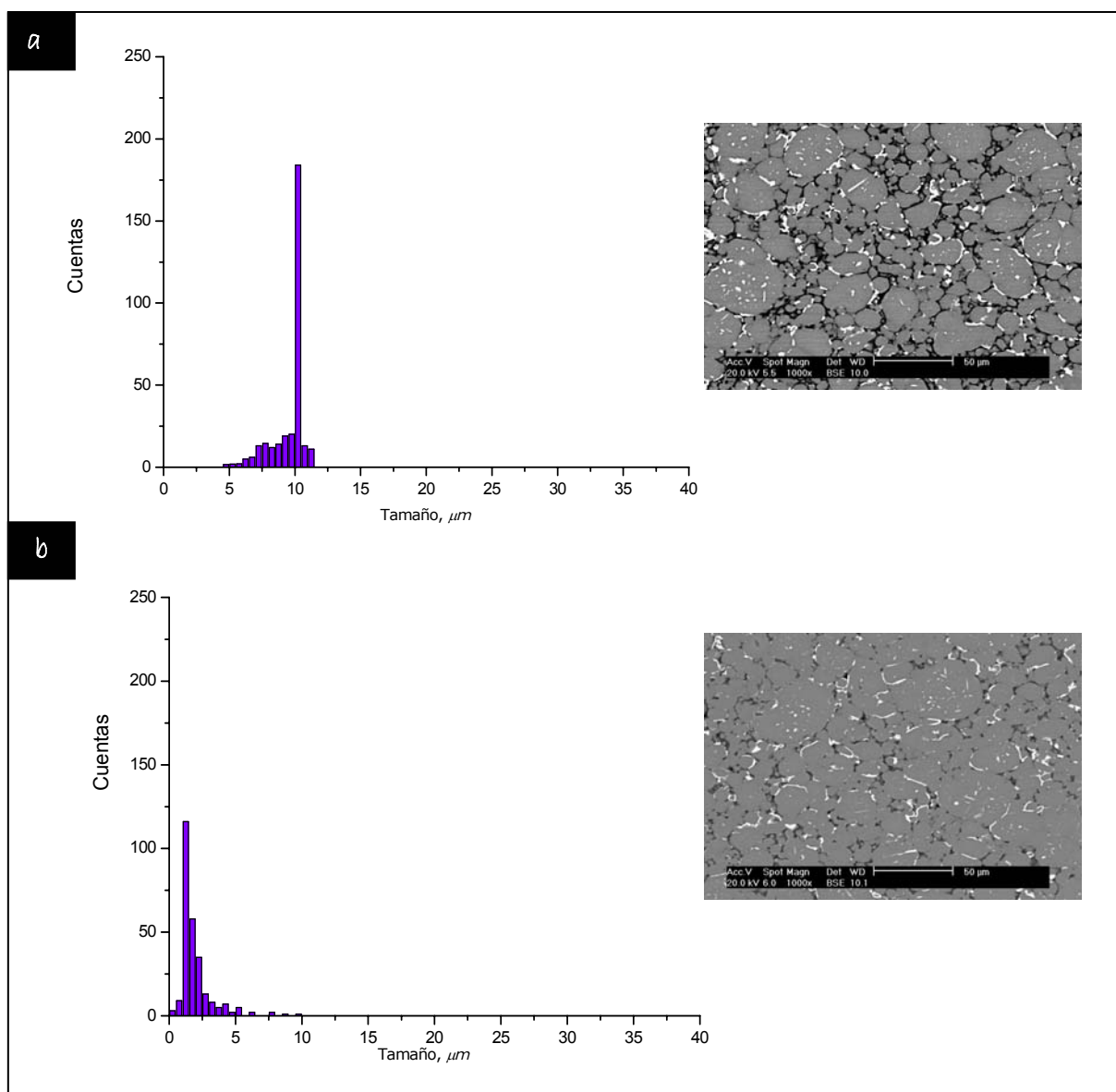


Figura 4.7. Distribución del tamaño de los poros de la aleación base prealeada (P) sinterizada en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

El empleo de N_2 como atmósfera de sinterización supone para la aleación prealeada (P) una reducción tanto del tamaño de poro como de su cantidad si se compara con N_2H_2 .

Sin embargo, pese a la mejora que se observa en la porosidad de la aleación prealeada (P) cuando se trabaja en N_2 , mostrando tamaños de poros mucho

menores que los encontrados para la aleación mezcla (M), los valores de resistencia a flexión de la aleación prealeada siguen siendo inferiores a los presentados por la aleación mezcla (M).

b. Presión de compactación: 700 MPa

Los resultados obtenidos tras compactar a una presión de 700 MPa y sinterizar las aleaciones base a 590°C durante 60 minutos son los que se muestran en la Figura 4.8.

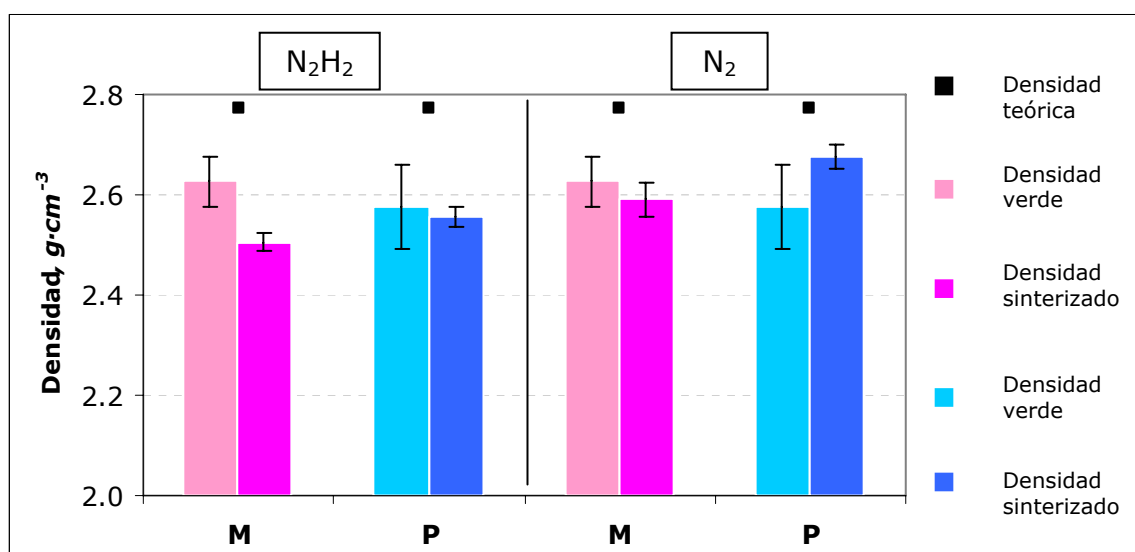


Figura 4.8. Densidad en verde y densidad del sinterizado de las aleaciones Alumix 123 y AA2014, compactadas a 700 MPa y sinterizadas a 590°C en N₂H₂ y N₂.

Al igual que ocurría con los valores de densidad obtenidos tras compactar a 300 MPa, el valor de densidad en verde alcanzado por la aleación base prealeada (P) sigue siendo menor que el de la aleación base mezcla (M), aunque la diferencia entre ambos valores ya no es tan pronunciada.

Para analizar esta diferencia, en la Tabla 4.4 se muestran los valores de densidad relativa en verde comparados con los valores obtenidos en el apartado anterior, de modo que se pueda apreciar la influencia del aumento de la presión de compactación en la densidad en verde.

Estos valores muestran que es necesario emplear 700 MPa de presión para que la aleación base prealeada (P) alcance el 93% de densidad relativa en verde que se obtenía al compactar la otra aleación base a 300 MPa.

Tabla 4.4. Densidad relativa en verde de las aleaciones base.

Aleación		Densidad relativa en verde, %	
		300 MPa	700 MPa
Alumix 123	M	93.1 ± 1.5	94.8 ± 1.7
AA2014	P	83.4 ± 1.3	93.0 ± 1.5

Es importante considerar que compactando a esta presión, las diferencias de densidad relativa entre ambas aleaciones no superan el 3% pero siguen siendo superiores para la aleación mezcla.

En relación a los valores de densidad del sinterizado, se puede apreciar un comportamiento análogo al obtenido tras compactar a 300 MPa y sinterizar, puesto que los valores de densidad del sinterizado son menores que los valores de densidad en verde de partida, excepto para el caso de la aleación prealeada (P) sinterizada en N₂.

También se pone de manifiesto en la Figura 4.8 que, a diferencia de los resultados anteriores (Fig. 4.1), e independientemente de la atmósfera empleada, la densidad del sinterizado de la aleación prealeada (P) es mayor que la de la aleación mezcla (M), lo que confirma la importancia del incremento de la densidad en verde de partida.

A modo de resumen, en la Tabla 4.5 se muestran los valores de densidad relativa de las aleaciones base sinterizadas en las dos atmósferas compactadas a 300 MPa y 700 MPa.

Los valores muestran que tras el aumento de la presión de compactación, los valores de densidad relativa del sinterizado superan en todos los casos el 90%. Estos valores, corresponden con los alcanzados en otros sistemas obtenidos por sinterización con fase líquida, destacando el elevado valor de densidad relativa alcanzado por la aleación prealeada compactada a 700 MPa y sinterizada en N₂, que supera el 96%.

Tabla 4.5. Densidad relativa del sinterizado de las aleaciones base.

Aleación		Densidad relativa sinterizado, %			
		N ₂ H ₂		N ₂	
		300 MPa	700 MPa	300 MPa	700 MPa
Alumix 123	M	89.7 ± 1.0	90.5 ± 0.4	89.2 ± 0.5	93.5 ± 0.6
AA2014	P	82.1 ± 1.6	91.5 ± 0.8	90.1 ± 0.4	96.5 ± 0.4

Otro de los aspectos que se pone de manifiesto en la Tabla es la mejora obtenida cuando no se emplea mezcla de gases como atmósfera de sinterización. La sinterización en N_2 permite alcanzar los valores más altos de densidad relativa del sinterizado para ambas aleaciones base tras ser compactadas tanto a 300 MPa como 700 MPa.

Para tratar de cuantificar la expansión o contracción que experimentan las aleaciones, en la Figura 4.9 aparecen representados los valores de densificación. En esta figura se representan dos tipos de símbolos, los puntos indican los valores de densificación de las aleaciones compactadas a 300 MPa, y las columnas son las densificaciones de las aleaciones compactadas a 700 MPa.

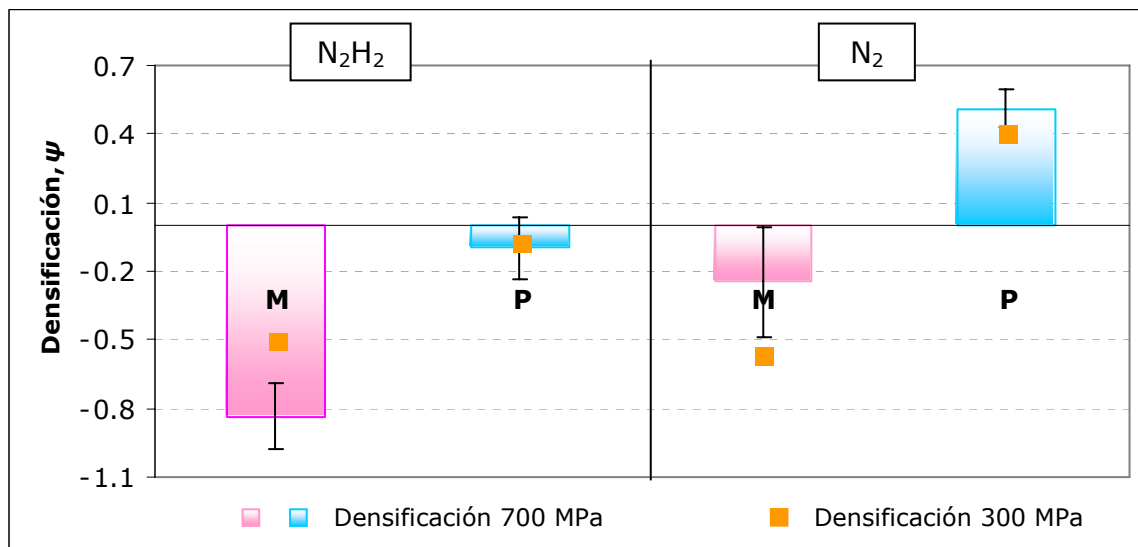


Figura 4.9. Densificación de las aleaciones base sinterizadas a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 , compactadas previamente a 300 MPa y 700 MPa.

Los valores revelan que, pese al aumento en la presión de compactación, los valores de densificación siguen siendo negativos para ambas aleaciones, excepto para la aleación base prealeada (P) cuando se sinteriza en N_2 . El hinchamiento que experimenta la aleación mezcla (M) es un fenómeno cuyos posibles orígenes se esbozaron en el punto anterior. Sin embargo, y a diferencia de lo observado al compactar a 300 MPa y sinterizar, para la aleación mezcla (M), pese a que el valor de densificación sigue siendo negativo, este experimenta una importante mejora cuando se emplea N_2 , reduciendo su hinchamiento e incrementando su densificación hacia valores más cercanos a cero.

Para la aleación base prealeada (P) la utilización de N_2 supone que el valor de densificación pase a ser positivo y superior al alcanzado a 300 MPa.

Esta mayor densificación de la aleación prealeada, unido al hecho de que a 700 MPa esta aleación parte de una densidad relativa del 93% frente al 83%, hace que la densidad del sinterizado alcanzada sea superior a la aleación base mezcla (Fig. 4.8).

Por tanto, podría decirse que a esta presión de compactación la utilización de N_2 beneficia a ambas aleaciones base lo que se refleja tanto en los valores de densidad relativa del sinterizado como lógicamente en los valores de densificación.

En el siguiente gráfico (Fig. 4.10) se muestran los valores de resistencia a flexión y dureza obtenidos. También se incluyen representados por puntos, los valores tanto de resistencia a flexión como dureza que se obtuvieron al compactar a 300 MPa.

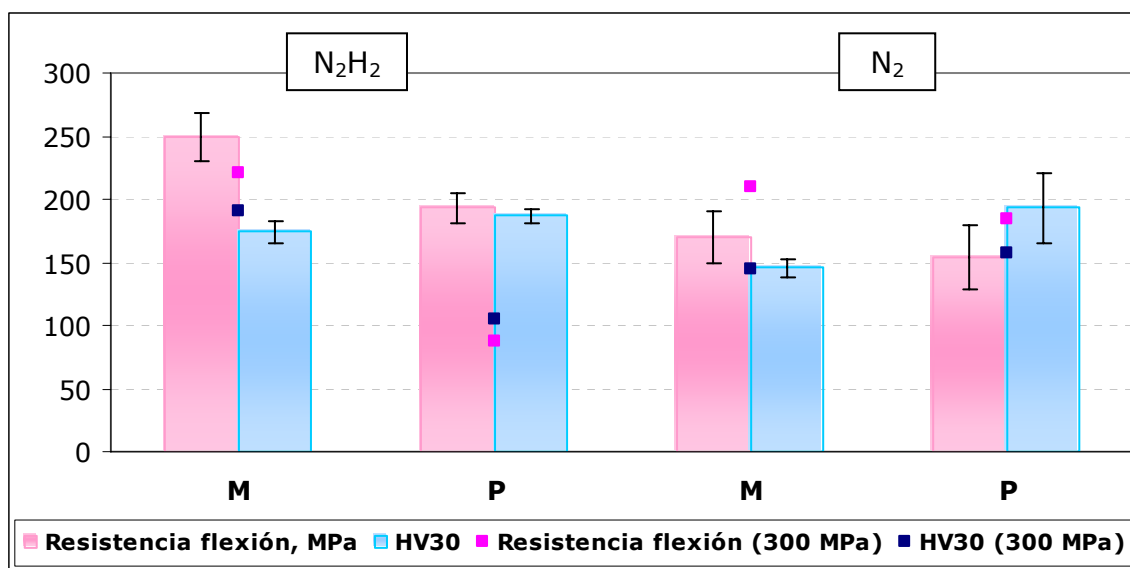


Figura 4.10. Resistencia a flexión y dureza de las aleaciones base sinterizadas a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 , compactadas previamente a 300 MPa y 700 MPa.

En general, y como era de esperar, tanto los valores de resistencia a flexión como de dureza en N_2H_2 son mayores que los obtenidos cuando las aleaciones fueron compactadas a una presión menor. Sin embargo, cuando se sinteriza en atmósfera de N_2 , los valores que se obtienen de resistencia a flexión disminuyen, y la dureza se mantiene sin grandes cambios (aleación mezcla) o aumentan ligeramente (aleación prealeada).

Pese a que los valores de densidad del sinterizado son mayores a 700 MPa, en el caso de la aleación mezcla (M), la mejora en la densidad del sinterizado sólo se traduce en una mejora de la resistencia a flexión cuando se sinteriza en N_2H_2 , contrariamente a lo esperado al observar la densidad relativa (Tabla 4.5) y la densificación (Fig. 4.9).

En el caso de la aleación prealeada (P), el aumento de la densidad del sinterizado daría lugar a una mejora de la dureza pero a una disminución de su resistencia a flexión cuando se sinteriza en N_2 . Teniendo en cuenta los valores de densidad obtenidos, estos resultados podrían estar relacionados con la porosidad de las aleaciones.

Para tratar de explicar lo observado en las propiedades mecánicas, a continuación se muestran las micrografías de las aleaciones base sinterizadas en N_2H_2 y N_2 (Fig. 4.11).

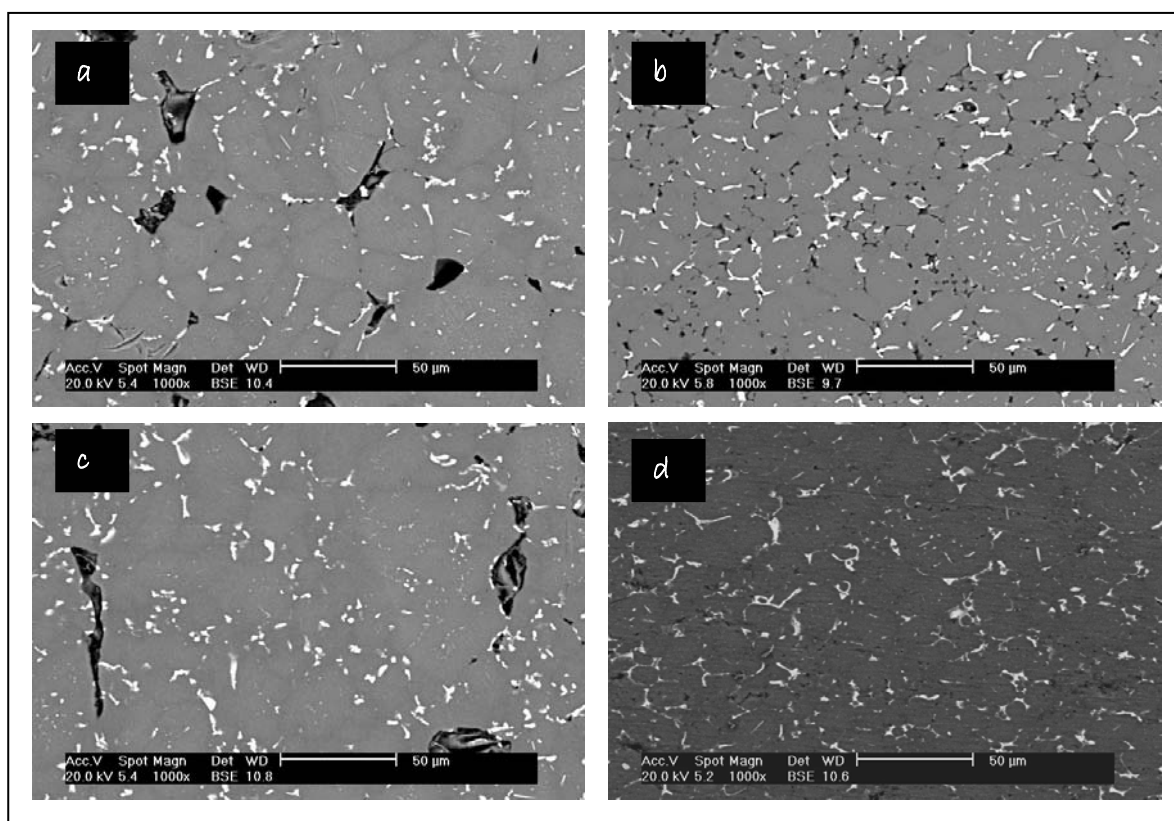


Figura 4.11. Microestructura de las aleaciones Alumix 123 (M) en (a) N_2H_2 y (c) N_2 , y 2014 (P) en (b) N_2H_2 y (d) N_2 , compactadas a 700 MPa.

Al trabajar a presiones más elevadas las microestructuras presentan ciertas diferencias con respecto a las microestructuras obtenidas tras compactar a una menor presión. Las principales diferencias observables son una distribución más homogénea de las zonas ricas en cobre, sobre todo en el caso de la aleación prealeada (P), así como una distribución distinta de la porosidad.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores de porosidad determinados para las aleaciones base cuando se emplean ambas presiones de compactación.

Tabla 4.6. Porosidad de las aleaciones base compactadas a 300 y 700 MPa.

Aleación		Porosidad, %			
		300 MPa		700 MPa	
		N ₂ H ₂	N ₂	N ₂ H ₂	N ₂
Alumix 123	M	3.08 ± 0.02	3.11 ± 0.05	3.22 ± 0.04	3.09 ± 0.02
AA2014	P	5.15 ± 0.04	3.30 ± 0.08	4.34 ± 0.03	2.82 ± 0.07

Estos valores ponen de manifiesto que, en el caso de la aleación mezcla (M), la porosidad no sufre grandes variaciones pese a incrementar la presión de compactación o cambiar de atmósfera de trabajo. Este resultado ya se observó con los valores de densidad relativa del sinterizado. De este modo, la disminución de los valores de resistencia a flexión al compactar a 700 MPa y sinterizar en N₂ debe estar relacionada con la forma y el tamaño de los poros, como se puede apreciar al comparar las Figuras 4.4 y 4.11 (a) y (c) puesto que el nivel de porosidad es aproximadamente igual.

En el caso de la aleación prealeada (P), el comportamiento es distinto puesto que, tanto el incremento de la presión de compactación, como la sinterización en N₂, favorecen la disminución de la porosidad, como se puede comprobar en los resultados de la tabla 4.6 y en las micrografías de la figura anterior.

En las siguientes figuras (Fig. 4.12 y 4.13) se representa el tamaño medio de los poros de las distintas aleaciones medido como perímetro lineal.

En ellas se comprueba que, efectivamente, en el caso de aleación base mezcla (M) el tamaño de la porosidad es muy diferente en función de la atmósfera de sinterización que se emplee. Como se citó anteriormente, la disminución de los valores de resistencia a flexión de la aleación cuando se sinteriza en N₂ puede tener su origen en un mayor tamaño de los poros, fenómeno que se confirma en la Figura 4.12.

El tamaño medio de la mayor parte de los poros pasa de estar entre 20 y 30 μm en N₂H₂ a ser de 90 y 100 μm en N₂, lo que explicaría la disminución de la resistencia a flexión de la aleación puesto que los poros producen un efecto entalla o de concentración de tensión. Esta diferencia es mucho más acusada si se compara con la Figura 4.6 (b) lo que justifica la brusca caída de propiedades al ser compactada a 700 MPa frente a 300 MPa y sinterizada en N₂. El comportamiento opuesto es el que se observa, sin embargo, para la aleación base prealeada (P).

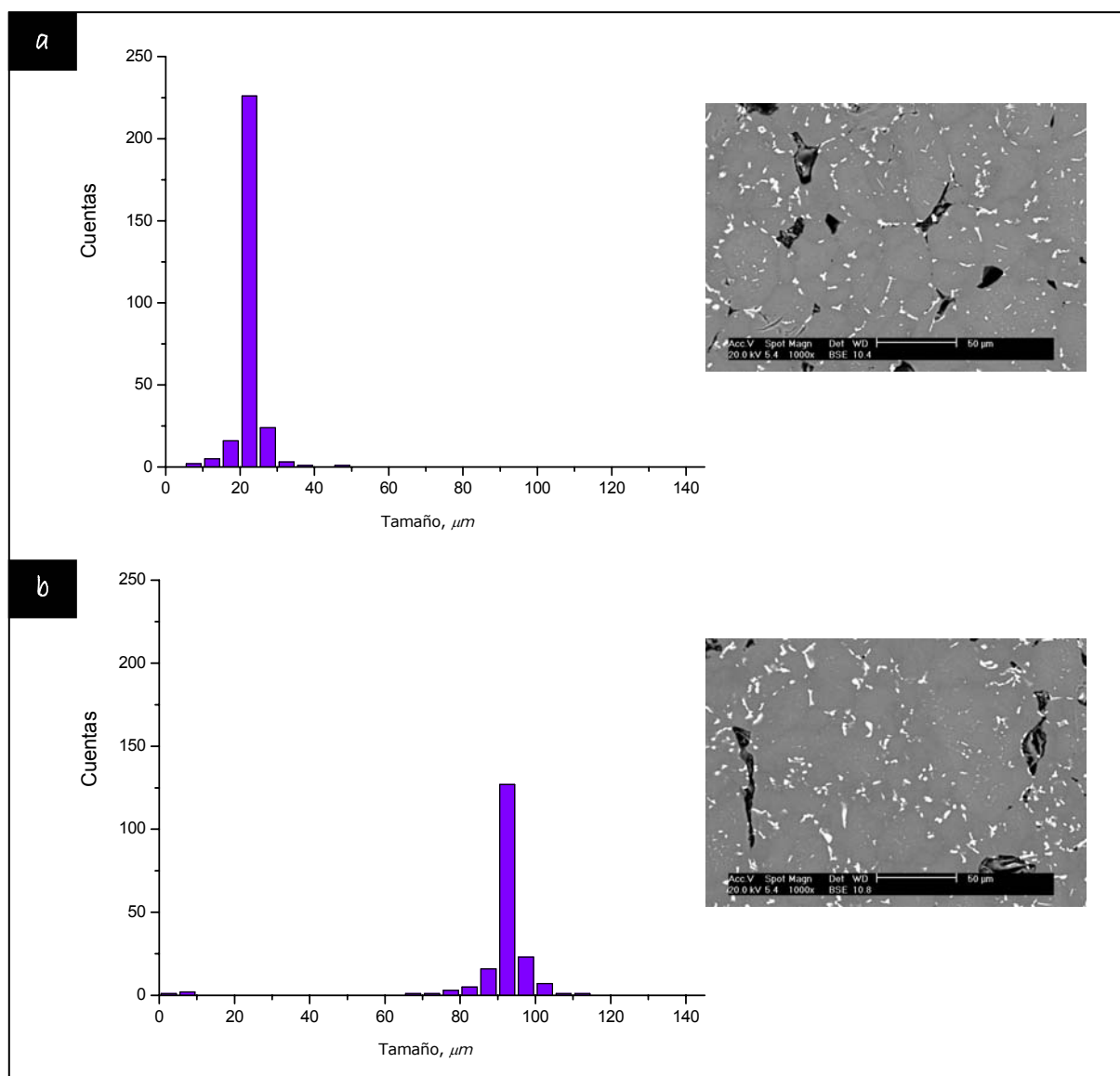


Figura 4.12. Distribución del tamaño de los poros de la aleación base mezcla (M) sinterizada en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

En N_2H_2 se puede observar que la microestructura presenta un tamaño medio de los poros entre 5 y 10 μm . Sin embargo, en N_2 , la porosidad no sólo es menor en cantidad sino también en el tamaño medio de la mayoría, ya que no supera las 7.5 μm .

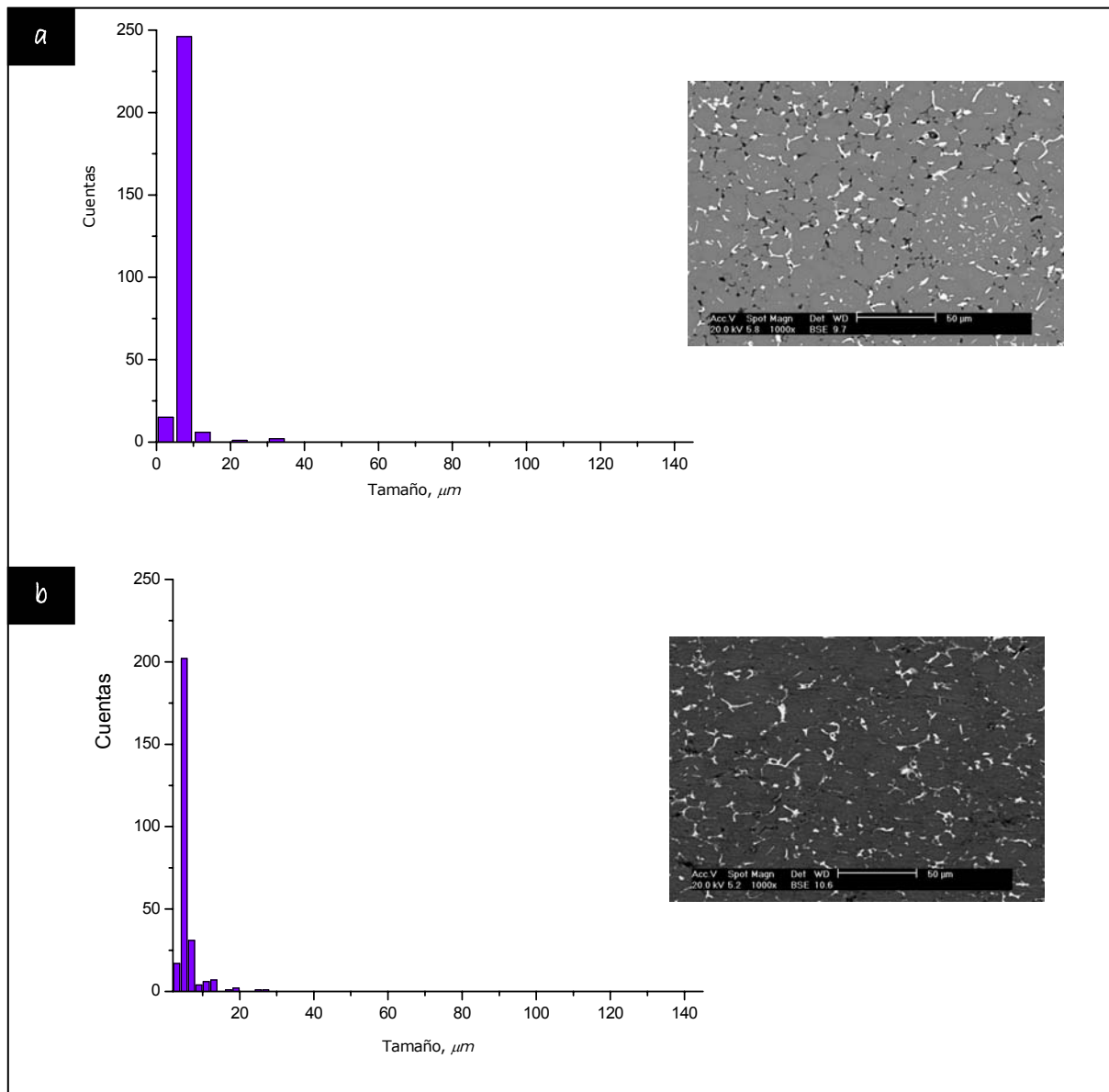


Figura 4.13. Distribución del tamaño de los poros de la aleación base prealeada (P) sinterizada en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

4.2. Influencia de la adición de trazas de estaño

Como se ha indicado en el apartado 1.8 del capítulo 1 de este trabajo de tesis, son numerosos los trabajos en los que estudia cómo se ven afectadas las propiedades finales de aleaciones tras incorporar trazas de un elemento ajeno a su composición. Con ello se pretende modificar algún proceso que tenga lugar durante la sinterización, de modo que se llegue a sinterizaciones más avanzadas o, en el caso de sinterizaciones con fases líquidas, se puedan conseguir mejores difusiones que den lugar a mejores densificaciones.

En el caso concreto de este trabajo de tesis, el elemento seleccionado para ser añadido a las aleaciones base es el estaño. El estaño y otros metales (In, Bi o Pb) son elementos de los que se conoce su influencia cuando se añaden como trazas a aleaciones de aluminio de las series 2xxx y 7xxx¹¹⁻¹⁴.

Tanto el mecanismo de actuación de este elemento como los resultados que se obtienen cuando se añade a las aleaciones, se explica en profundidad a continuación.

Paralelamente al trabajo desarrollado en esta tesis se han realizado estudios adicionando otros elementos en pequeñas cantidades. Los resultados obtenidos han sido publicados a través de distintos medios de difusión, destacando de entre todos las adiciones de plomo y la aleación Al-12Si.

a. Presión de compactación 300 MPa

Los valores de densidad y de densificación de las aleaciones base (M y P) y de las aleaciones que incluyen estaño en su composición (M+Sn y P+Sn) se presentan en la Figura 4.14.

En relación a la densidad en verde (Fig. 4.14 a), la incorporación de estaño no afecta de forma significativa a los valores que presentan ambas aleaciones. Sólo se observa una ligera disminución en el caso de la aleación mezcla y un leve incremento en caso de la aleación prealeada. La adición de estaño no parece ser el origen de estas variaciones, ya que la cantidad incorporada es sólo un 0.15% en peso y los valores de densidad relativa en verde siguen siendo del orden del 93% para las aleaciones con base mezcla y del 83% para las aleaciones con base prealeada. Sin embargo, se aprecian diferencias algo más significativas en los valores de densidad del sinterizado y por tanto en la densificación.

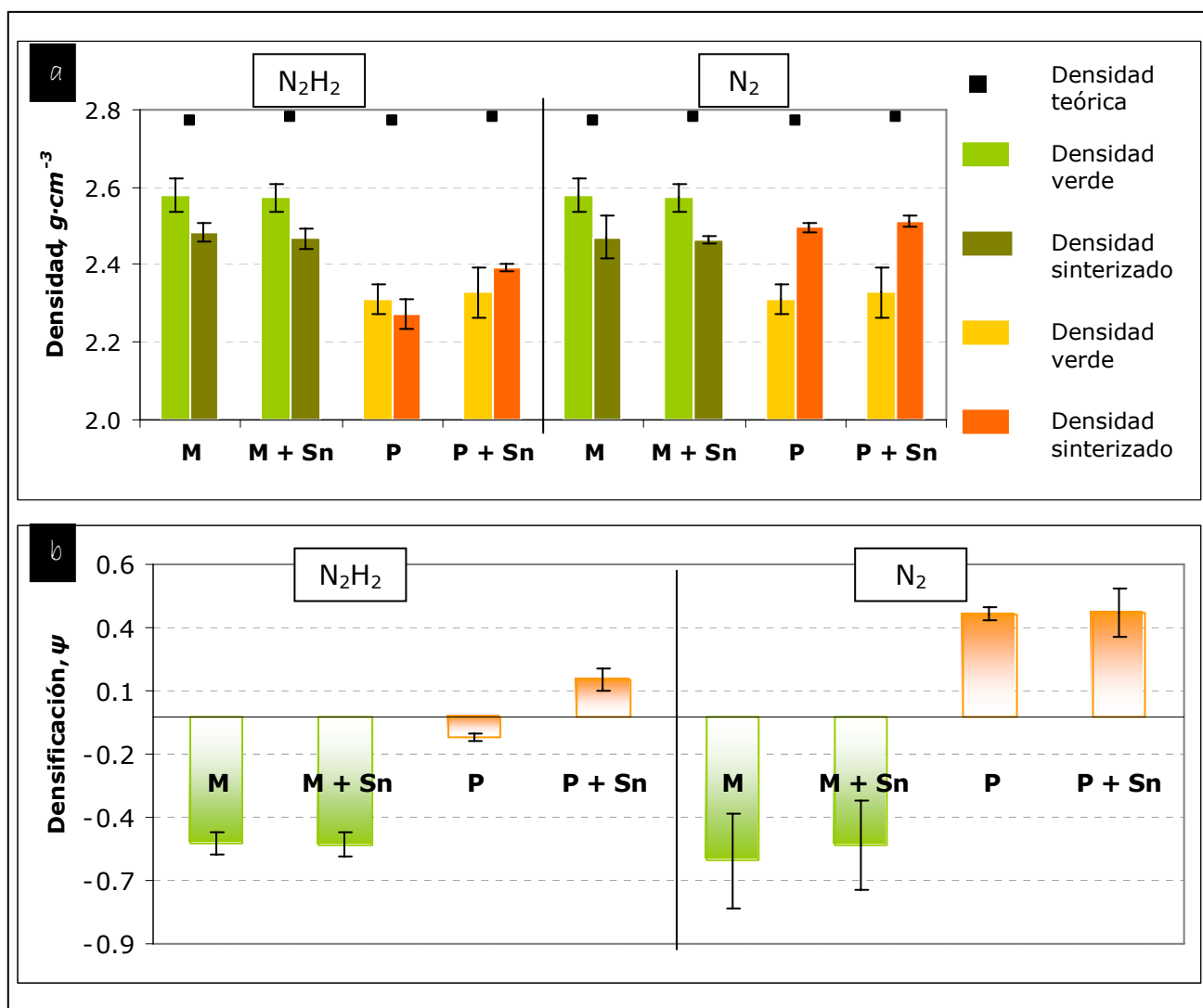


Figura 4.14. (a) Densidad en verde y del densidad del sinterizado y (b) densificación de las aleaciones Alumix 123 (M), Alumix 123 + Sn (M+Sn), AA2014 (P) y AA2014 + Sn (P+Sn), compactadas a 300 MPa y sinterizadas a 590°C en N_2H_2 y N_2 .

Los valores de densidad relativa del sinterizado de las aleaciones se presentan en la Tabla 4.7. Teniendo en cuenta estos valores y los resultados de densificación de la Figura 4.14 (b), conviene indicar que la adición de trazas no afecta de igual modo si se consolida una mezcla de polvos elementales o polvos prealeados, o si se realiza la sinterización en N_2H_2 o N_2 .

Según Schaffer et al¹⁴, el estaño sería más efectivo cuando se emplean mezclas de polvos elementales que cuando se utilizan polvos prealeados, y cuando se trabaja en N_2 . Sin embargo, los resultados obtenidos no concuerdan con esta afirmación.

Tabla 4.7. Densidad relativa del sinterizado de las aleaciones compactadas a 300 MPa y sinterizadas a 590° durante 60 min en N_2H_2 y N_2 .

Aleación		Densidad relativa sinterizado, %	
		N_2H_2	N_2
Alumix 123	M	89.7 ± 1.0	89.2 ± 0.5
AA2014	P	82.1 ± 1.6	90.1 ± 0.4
Alumix 123 + Sn	M + Sn	88.8 ± 1.0	88.7 ± 0.7
AA2014 + Sn	P + Sn	86.1 ± 1.2	90.4 ± 0.5

Comenzando por los valores de densidad del sinterizado de la aleación con base mezcla, se comprueba que la incorporación de trazas de estaño no supone una variación significativa. Es más, en los valores de densidad relativa del sinterizado se observa que no hay diferencias incluso cuando se trabaja en atmósferas distintas. Por otro lado, los valores de densificación muestran pequeñas variaciones dependiendo de la atmósfera de trabajo por lo que se podría decir que, en línea con lo postulado por Schaffer, la aleación formada por mezcla de polvos elementales mejora ligeramente su densificación cuando se añaden trazas de estaño y se emplea N_2 pero muy ligeramente.

Donde si que se observan mejoras tras la incorporación de trazas de estaño es en el caso de la consolidación de las aleaciones con base prealeada (P+Sn). La densidad del sinterizado, y por tanto la densidad relativa, se ven incrementadas tras la adición de estaño. Habría que destacar que en este caso el comportamiento de las aleaciones es diferente dependiendo de la atmósfera de trabajo, como se comprueba con los valores de densificación de la Figura 4.14 (b) y en la Tabla 4.7. Cuando se sinteriza en N_2H_2 , hay un significativo cambio en el signo de la densificación tras la incorporación de las trazas y, como se comprueba en la Figura 4.14 (a), la densidad del sinterizado se incrementa hasta superar el valor de densidad en verde, lo que supone un fuerte incremento de la densificación del material y, lo que es más importante, un cambio en la tendencia en la sinterización de esta aleación que pasa de expandir a contraer durante la sinterización gracias a la adición de estaño. Sin embargo, en N_2 , la incorporación de estaño no supone un incremento importante del valor de densidad del sinterizado, lo que a su vez se ve reflejado en los valores de densificación.

A esta presión de compactación, por tanto, la incorporación de estaño a las aleaciones base supone un leve incremento en la densificación de la aleación

mezcla en N_2 , mientras que se consigue que la densificación de la aleación con base prealeada sea positiva independientemente de la atmósfera de trabajo empleada.

Además, conviene hacer una consideración importante en relación a estos resultados, y es que la diferencia en los valores de densidad relativa entre ambas aleaciones no supera el 4%, y el rango de valores de densidad para la aleación prealeada a 300 MPa está entre el 86-90% de la densidad teórica, valores obtenidos cuando se compactó a 700 MPa sin la adición de estaño.

Como se ha comentado al inicio del capítulo, son varios los investigadores que han tratado de estudiar la influencia de la adición de trazas de elementos con el fin de mejorar las propiedades finales de ciertas aleaciones. Concretamente, en el caso de las aleaciones de aluminio Schaffer et al^{11,12,13} demostraron que las adiciones (0.05-0.10% en peso) de elementos como Pb, Bi, In y sobretodo Sn, mejoran la densificación durante la sinterización de aleaciones de Al-Cu-Mg y Al-Zn-Mg-Cu pero siempre en estado de mezclas de polvo elemental.

En concreto, cuando se trabaja con aleaciones Al-Cu-Mg se ha considerado que las trazas de los elementos difunden antes que el cobre, enlazando y rellenando preferencialmente las vacantes libres del aluminio^{11,13}. Asumiendo como válido este mecanismo, se reduciría la velocidad de difusión del cobre en la matriz de aluminio, permitiendo que el líquido esté presente durante más tiempo, lo que beneficiaría la sinterización. Por otro lado, en el caso de la aleación Al-Zn-Mg-Cu, los datos obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión se ha sugerido que estos elementos traza, al presentar baja tensión superficial, se segregan a la interfase líquido-vapor, reduciendo la tensión superficial del líquido, modificando el ángulo de contacto, mejorando la difusión del líquido y, por tanto, mejorando la sinterización¹².

Sin embargo, en un trabajo publicado recientemente por Schaffer et al¹⁴, a partir de los datos obtenidos mediante espectroscopia de aniquilación de positrones de una aleación formada por mezcla de polvos elementales con composición Al-3.8Cu-1Mg-0.7Si y Al-3.8Cu-1Mg-0.7Si-0.1Sn, se muestra que no existe una relación entre el estaño y las vacantes del aluminio, de modo que se pudiera modificar la concentración de vacantes durante el proceso de sinterización. Si el estaño difundiera y rellenara las vacantes, se detectaría una disminución de la cantidad de vacantes entre la aleación con y sin estaño, no siendo así, lo que le ha llevado a pensar que el modelo de enlaces de vacantes del estaño no es correcto.

Este resultado confirmaría las dudas planteadas y los resultados mostrados en algunos de los trabajos presentados por la autora de esta memoria de tesis.

La hipótesis alternativa, que explicaría lo que ocurre cuando se adiciona estaño a la aleación anterior, se basa en el proceso de nitruración del aluminio. Se sabe que el estaño retrasa la nitruración del aluminio sólido en una atmósfera sin oxígeno, de modo que se espera que el estaño también retrase la nitruración del aluminio líquido. Si el estaño se segregara a la superficie del líquido, debido a su menor tensión superficial, el efecto ante la nitruración es aún mayor cuando el aluminio es líquido.

En el caso de la sinterización en N_2 de la aleación sin estaño, se formaría el nitruro de aluminio en la interfase líquido-vapor, lo que alteraría las condiciones de mojado en detrimento de la sinterización. La presencia del nitruro de aluminio en la interfase del líquido tendría un efecto similar a la presencia de la capa de óxido de aluminio, lo que dificultaría la distribución y difusión del líquido.

En la Figura 4.15 se muestra de manera gráfica un resumen de cómo ejercen su influencia tanto la adición de trazas de estaño como el uso N_2 .

Pese a lo comentado hasta aquí acerca de la influencia de adición de trazas de un componente con baja tensión superficial y, teniendo en cuenta que Schaffer et al¹⁴ afirman que la influencia del estaño es más efectiva cuando se trabaja con mezcla de polvos elementales, los resultados obtenidos muestran como el estaño beneficia principalmente a la aleación prealeada.

Este resultado puede relacionarse también como se hizo anteriormente con el hecho de que se sinteriza mejor un polvo prealeado de menor tamaño de partícula que una mezcla de componentes de tamaño de partícula mayor. Una misma cantidad de líquido podría ejercer un efecto mayor en partículas de menor tamaño; sería capaz de abarcar más superficie cuanto menor sea el tamaño de partícula, favoreciendo los fenómenos de disolución-reprecipitación del sólido en la fase líquida.

En la Figura 4.16 se muestra la distribución granulométrica de ambas aleaciones base, y se comprueba que la diferencia entre el tamaño medio de partícula es importante. En el caso de la aleación base mezcla (Alumix 123) el tamaño medio es de 77 μm aproximadamente, mientras que la aleación prealeada (AA2014) no supera las 17 μm .

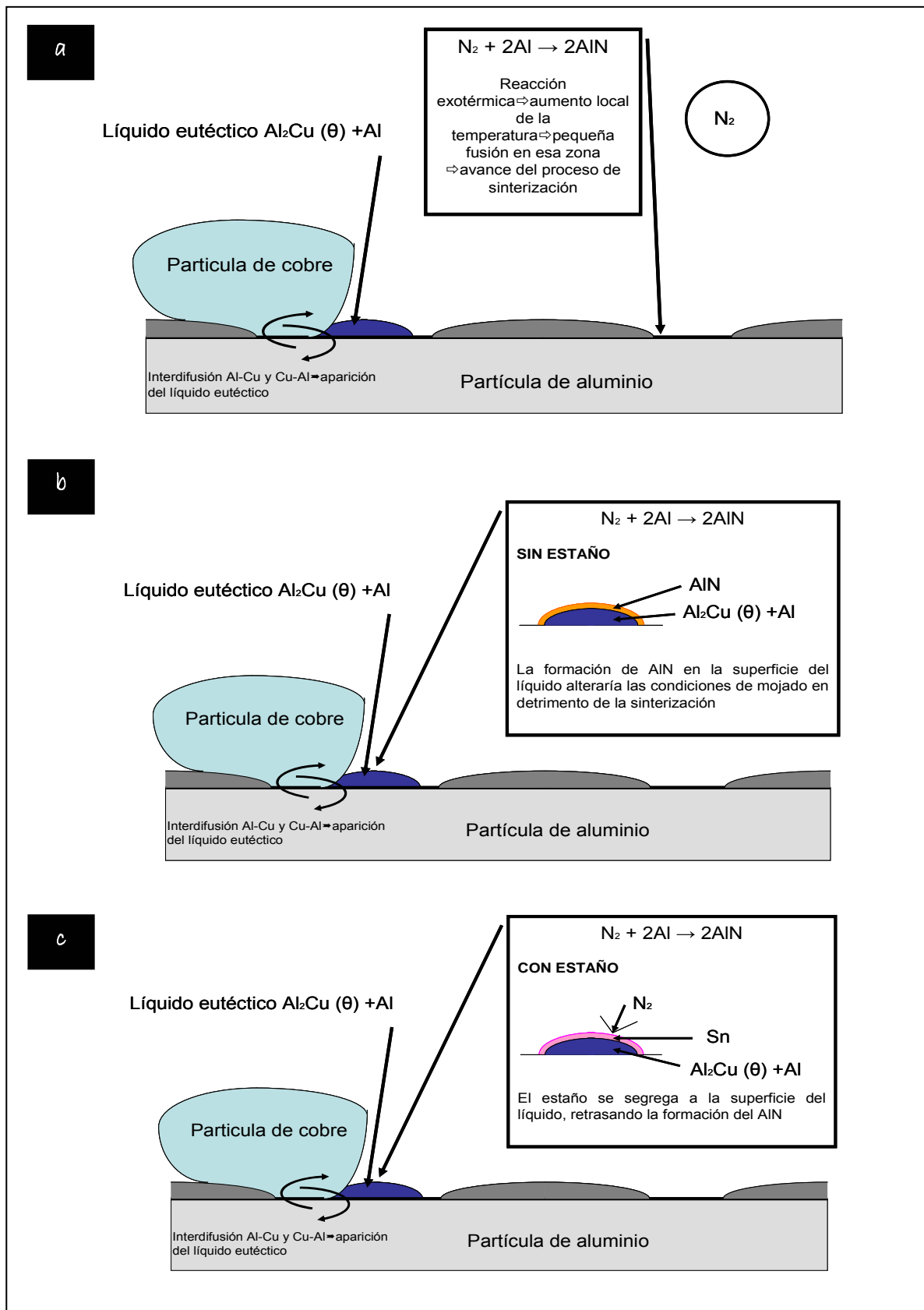


Figura 4.15. Efecto de la atmósfera (a) cuando reacciona con aluminio sólido, (b) cuando reacciona con la fase líquida y (c) cuando se ha adicionado estaño a la composición de la aleación.

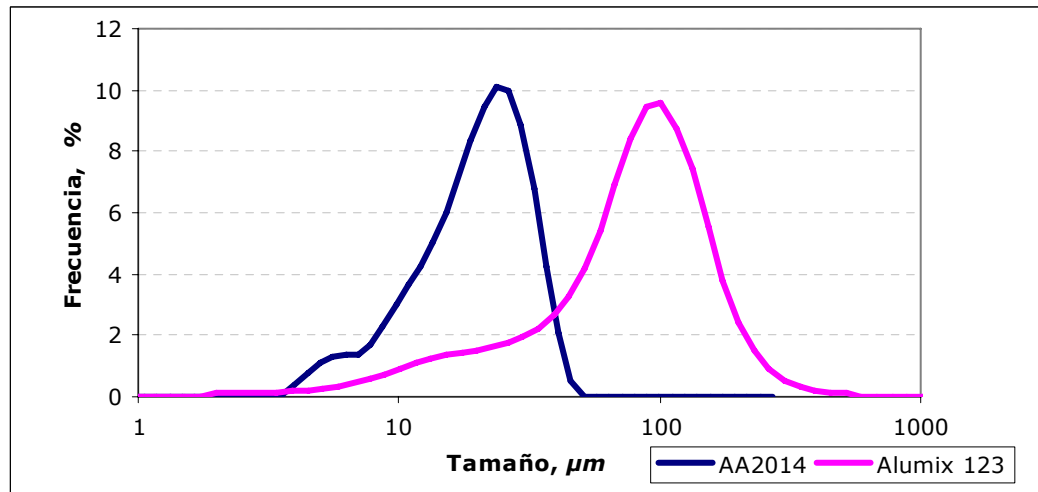
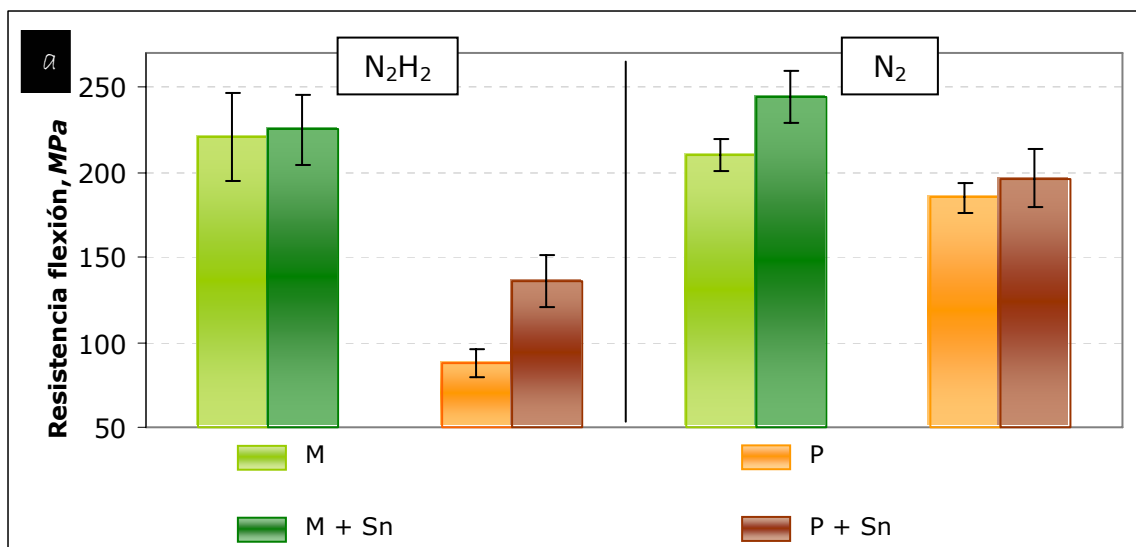


Figura 4.16. Distribuciones granulométricas de las aleaciones mezcla y prealeada.

En las siguientes figuras se presentan los valores de resistencia a flexión (Fig. 4.17 a) y dureza (Fig. 4.17 b) de las aleaciones base y de las aleaciones que llevan estaño en su composición sinterizadas.

Según se observa en estos gráficos, se podría decir, en general, que la incorporación de trazas de estaño supone un incremento tanto en los valores de resistencia a flexión como en la dureza de las aleaciones, pese a que no se han visto grandes incrementos en los valores de la densidad. Todos los valores de resistencia a flexión, independientemente de la aleación base y de la atmósfera de trabajo, se ven incrementados con la adición de estaño. En el caso de la dureza, conviene destacar que la disminución de la densidad del sinterizado de la aleación M+Sn en N_2H_2 probablemente provoca una reducción de la dureza siendo este el único caso en el que la presencia de estaño no promueve un incremento de propiedades debido, previsiblemente, a la microestructura de dicho material.



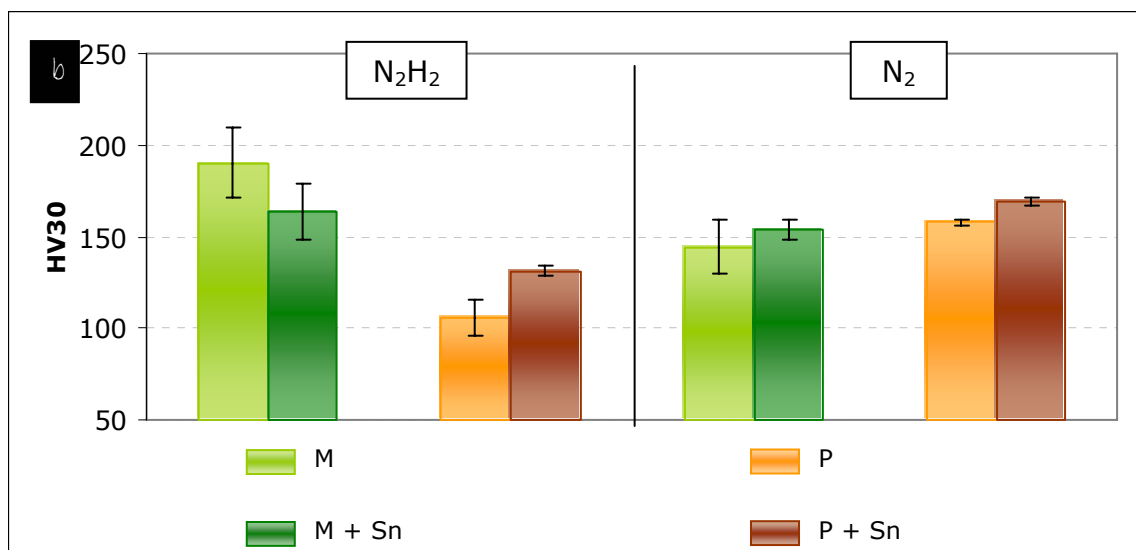


Figura 4.17. (a) Resistencia a flexión y (b) dureza de las aleaciones base y con estaño, compactadas a 300 MPa y sinterizadas a 590°C durante 60 minutos.

Las micrografías de la Figura 4.18 muestran que la incorporación de estaño cuando se sinteriza en N_2H_2 , supone principalmente un beneficio cuando la aleación base es prealeada (P).

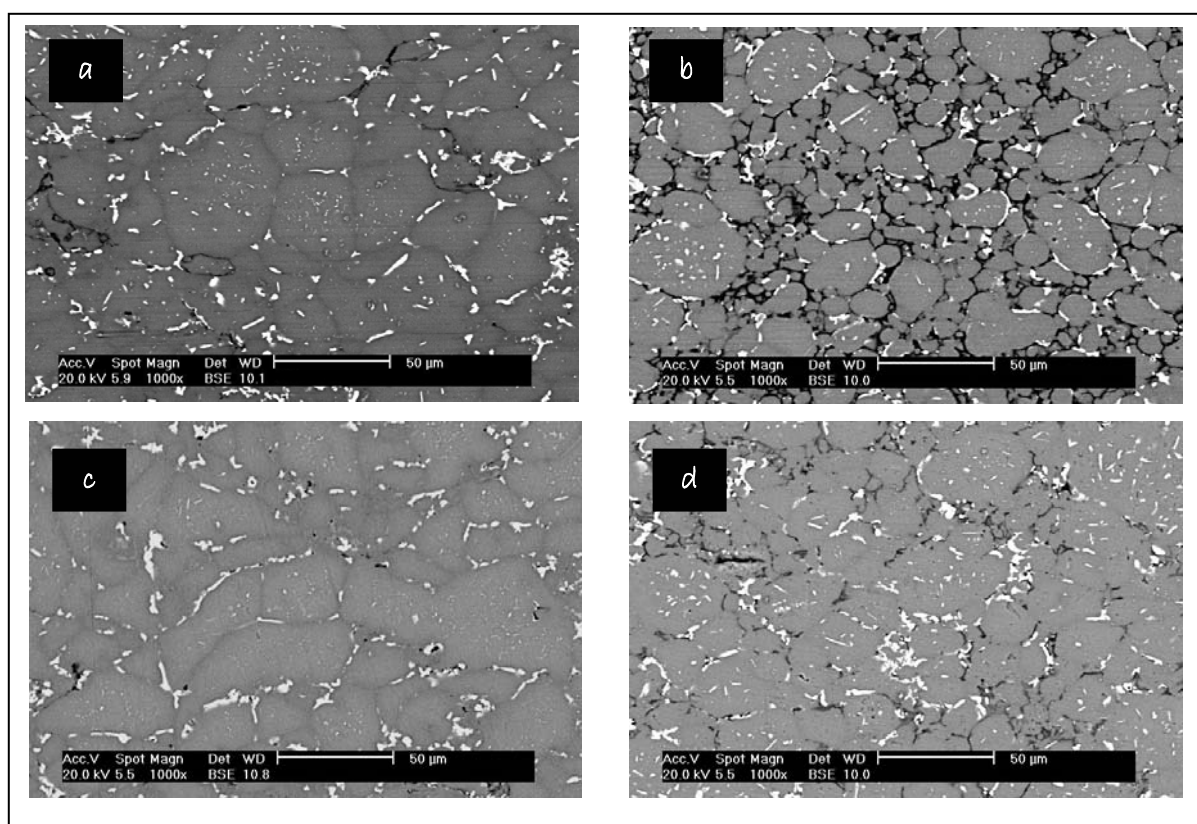


Figura 4.18. Microestructuras de las aleaciones (a) Alumix 123 (M), (c) Alumix 123 + Sn (M+Sn), (b) AA2014 (P) y (d) AA2014 + Sn (P+Sn), previamente compactadas a 300 MPa y sinterizadas en N_2H_2 .

La Figura 4.18 (d) presenta una clara mejora en la microestructura con una importante disminución de la porosidad y una mejor distribución de las zonas ricas en cobre comparada con la aleación base, tal y como ya se intuía a partir de los valores de densidad del sinterizado y en la densificación.

En la Figura 4.19 se muestran las microestructuras de las aleaciones cuando se emplea N_2 como atmósfera de sinterización.

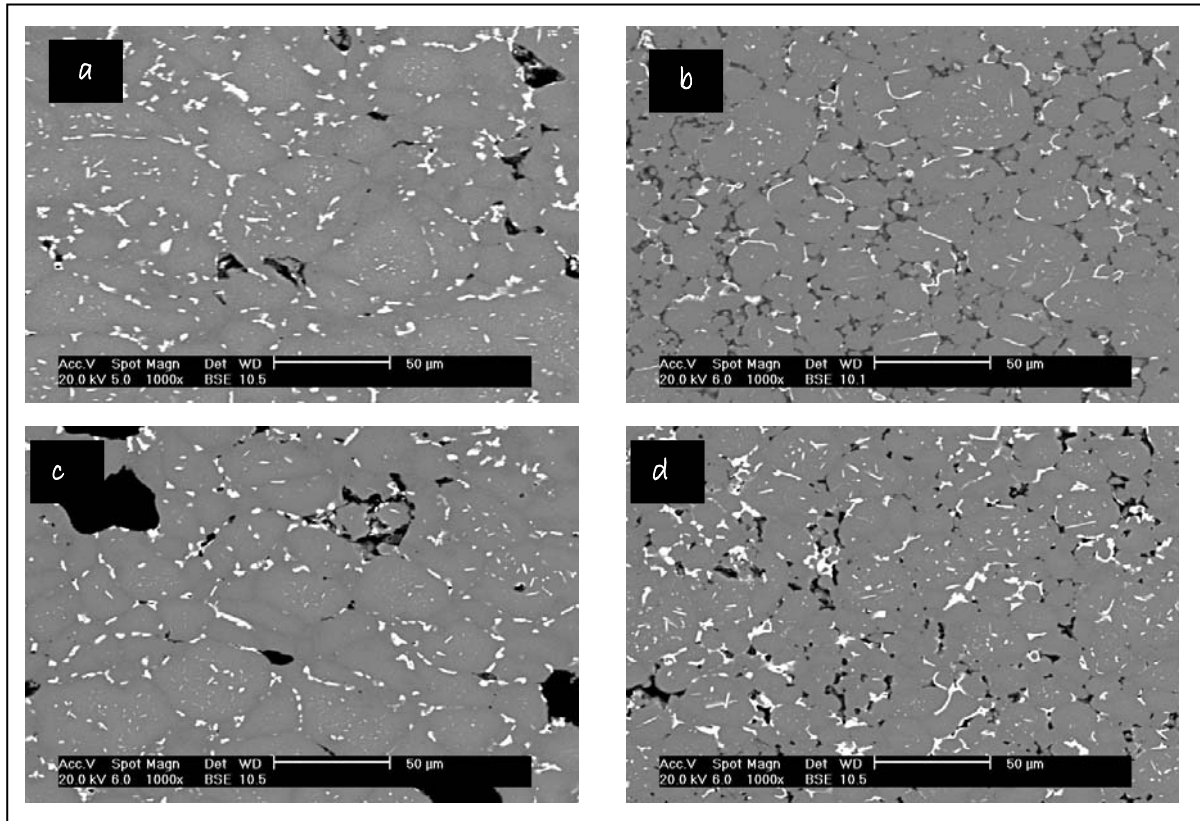


Figura 4.19. Microestructuras de las aleaciones (a) Alumix 123 (M), (c) Alumix 123 + Sn (M+Sn), (d) AA2014 (P) y (b) AA2014 + Sn (P+Sn), previamente compactadas a 300 MPa y sinterizadas en N_2 .

Las micrografías muestran de nuevo que la influencia de la adición de trazas es mucho mayor en el caso de la aleación prealeada (P). El aumento de densidad de esta aleación con el estaño se refleja en un mayor avance del proceso de sinterización, en la mejor distribución de las zonas ricas en cobre, que además parecen ser más abundantes. Uno de los aspectos que demuestra que la sinterización ha avanzado es la identificación de los límites de partícula, que en la Figura 4.19 (d) se hace mucho más difícil.

Por otro lado, la aleación mezcla (M) no se ve muy afectada por la incorporación del elemento traza (M+Sn) al igual que pasaba con la sinterización en N_2H_2 (Fig 4.18). Los valores de densidad del sinterizado y de densidad relativa

no mostraban diferencias importantes con los valores presentados por la aleación base, lo que resulta coherente con las microestructuras mostradas.

El análisis de la porosidad de las aleaciones permite evaluar si la adición de estaño ha supuesto algún cambio en la distribución de la porosidad de las aleaciones. La Tabla 4.8 resume los valores de la porosidad de las aleaciones sinterizadas en N_2H_2 y N_2 .

Tabla 4.8. Porosidad de las aleaciones base y con estaño compactadas a 300 MPa.

Aleación		Porosidad, %	
		N_2H_2	N_2
Alumix 123	M	3.08 ± 0.02	3.11 ± 0.05
AA2014	P	5.15 ± 0.04	3.30 ± 0.03
Alumix 123 + Sn	M+Sn	3.14 ± 0.05	3.12 ± 0.03
AA2014 + Sn	P+Sn	3.91 ± 0.02	2.91 ± 0.04

Los valores confirman lo observado en los resultados anteriores. La incorporación de trazas de estaño a la aleación base mezcla no influye de forma significativa ni en los valores de densidad o densificación ni en la cantidad de porosidad de las mismas, sea cual sea la atmósfera en la que se trabaje. Sin embargo, la aleación prealeada muestra una reducción de la porosidad con la adición de estaño. De este modo se consiguen reducciones de porosidad del 5.1 al 3.9%. No obstante, aunque la reducción de la porosidad sea menor del 3.3 al 2.9% en el caso de emplear N_2 , la acción conjunta de la atmósfera con la adición de estaño permite en este último caso la obtención de los mejores resultados. Por ello, como se vio en el punto anterior, la utilización de una atmósfera que no esté compuesta por mezcla de gases favorece la sinterización de este tipo de aleaciones. Sin embargo, donde existe una diferencia significativa (en la densidad y densificación) es en las aleaciones prealeadas sinterizadas en N_2H_2 . En el caso de sinterizar en N_2 los resultados son similares con o sin estaño.

Además, es importante conocer la distribución del tamaño de los poros, puesto que ayudaría a explicar cómo, pese a que las aleaciones presentan valores muy similares de porosidad, la resistencia a flexión se ve apenas incrementada.

En la Figura 4.20, se muestra que la distribución del tamaño de los poros de la aleación mezcla con estaño presenta diferencias dependiendo de la atmósfera.

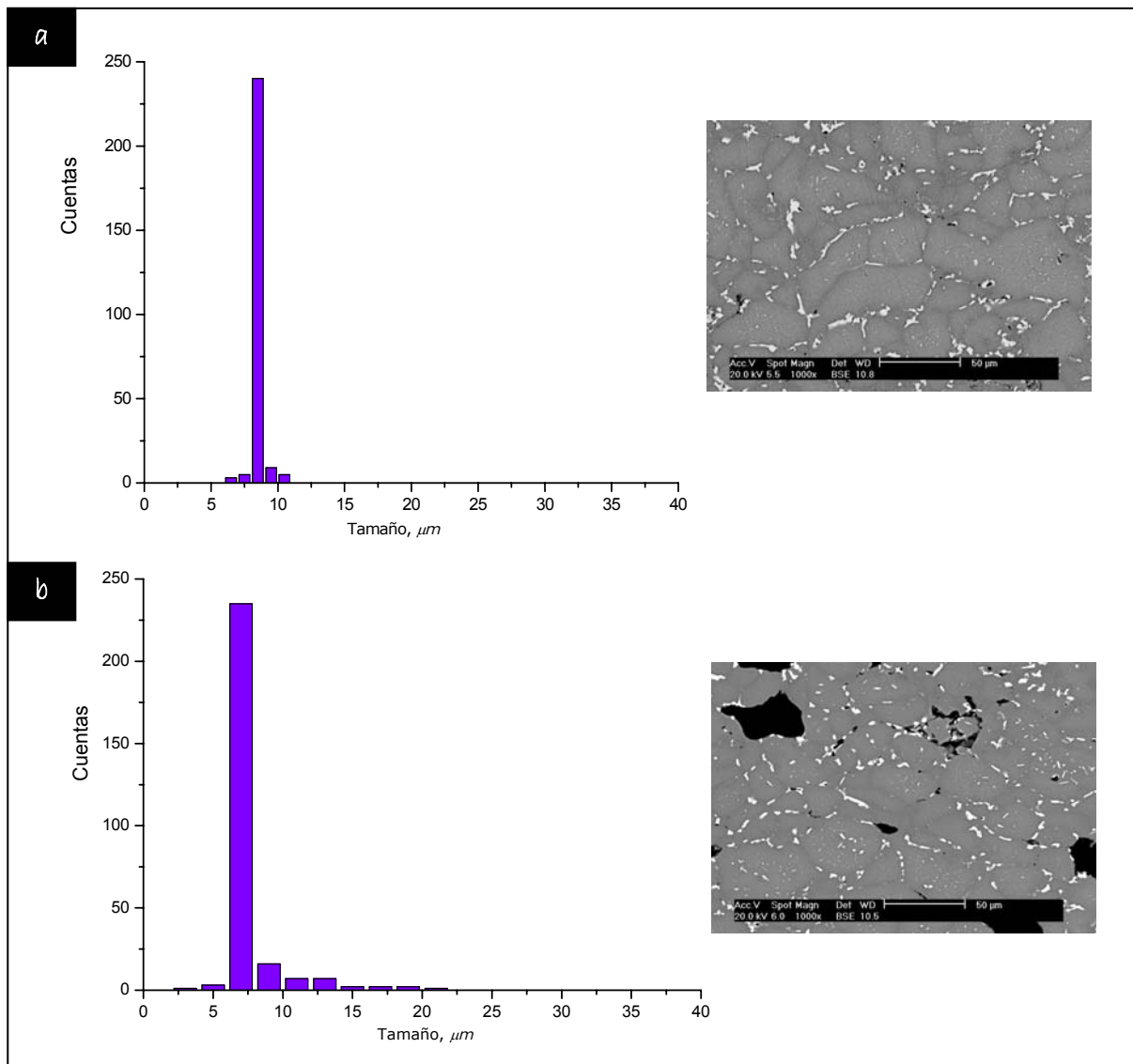


Figura 4.20. Distribución del tamaño de los poros de la aleación base mezcla más estaño (M+Sn) sinterizada en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

La aleación sinterizada en N_2H_2 muestra una distribución más estrecha, con un tamaño de poro mayor entre 6 y 11 μm , mientras que en N_2 el rango de tamaños de los poros se sitúa entre 2 y 22 μm . Sin embargo, el tamaño medio es menor, lo que justifica la obtención de valores de resistencia a flexión mayores cuando se sinteriza en N_2 (Fig. 4.17).

Del mismo modo el tamaño de los poros es menor que el obtenido para la aleación sin estaño lo que justifica el incremento de la resistencia a flexión con la adición (Fig. 4.6).

Para las aleaciones con base prealeada, los gráficos de la distribución de porosidad aparecen en la Figura 4.21.

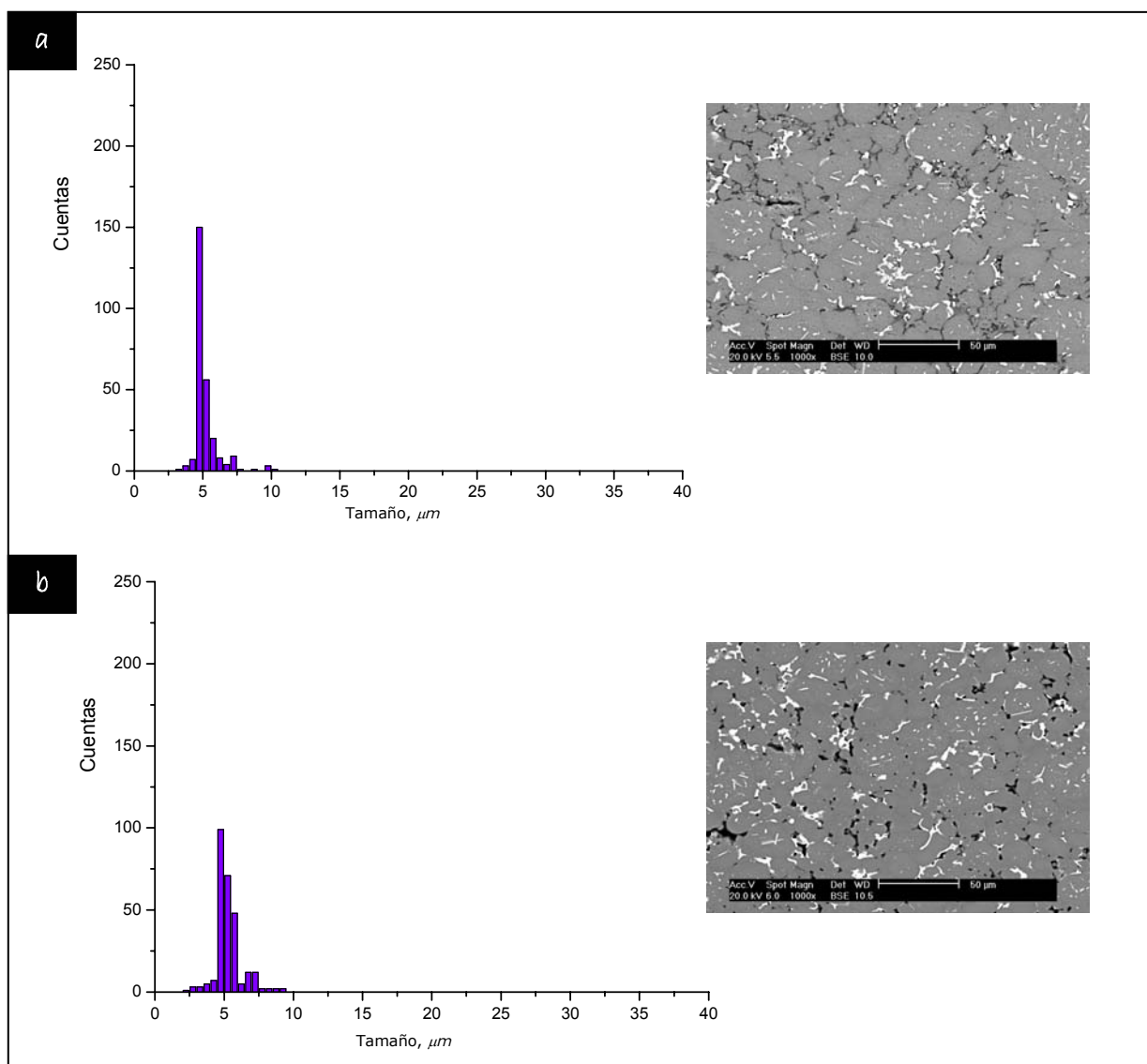


Figura 4.21. Distribución del tamaño de los poros de la aleación base prealeada más estaño (P+Sn) sinterizada en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

Conviene destacar que cuando se utiliza N_2H_2 se incrementa, igual que para la mezcla, el tamaño de poro medio así como la fracción de este y aparece una fracción de porosidad con un tamaño mayor de 10 μm que no se observa cuando se trabaja en N_2 .

Resulta interesante, finalmente, comparar los resultados de porosidad de las figuras 4.20 y 4.21 con los presentados en las figuras 4.16 y 4.17. A partir de ellos se puede concluir que la adición de estaño produce tanto para la aleación mezcla (M) como para la prealeada (P) una fuerte modificación en la distribución de porosidad pasando a tamaños medios entre las 20-90 μm a tamaños inferiores a las 20 μm cuando se añade estaño a la mezcla, independientemente de la atmósfera de sinterización.

b. Presión de compactación 700 MPa

Los valores de densidad, tanto en verde como del sinterizado, y de densificación tras compactar a 700 MPa y sinterizar durante 60 minutos a 590°C en N_2H_2 y N_2 son los que se muestran en la Figura 4.22. Al igual que ocurre cuando se compacta a una menor presión, los valores de densidad en verde no se ven afectados por la adición de estaño. Sin embargo, en los valores de densidad del sinterizado si se aprecia la influencia del estaño.

En el caso de la aleación mezcla (M), la influencia de estaño es diferente dependiendo de la atmósfera.

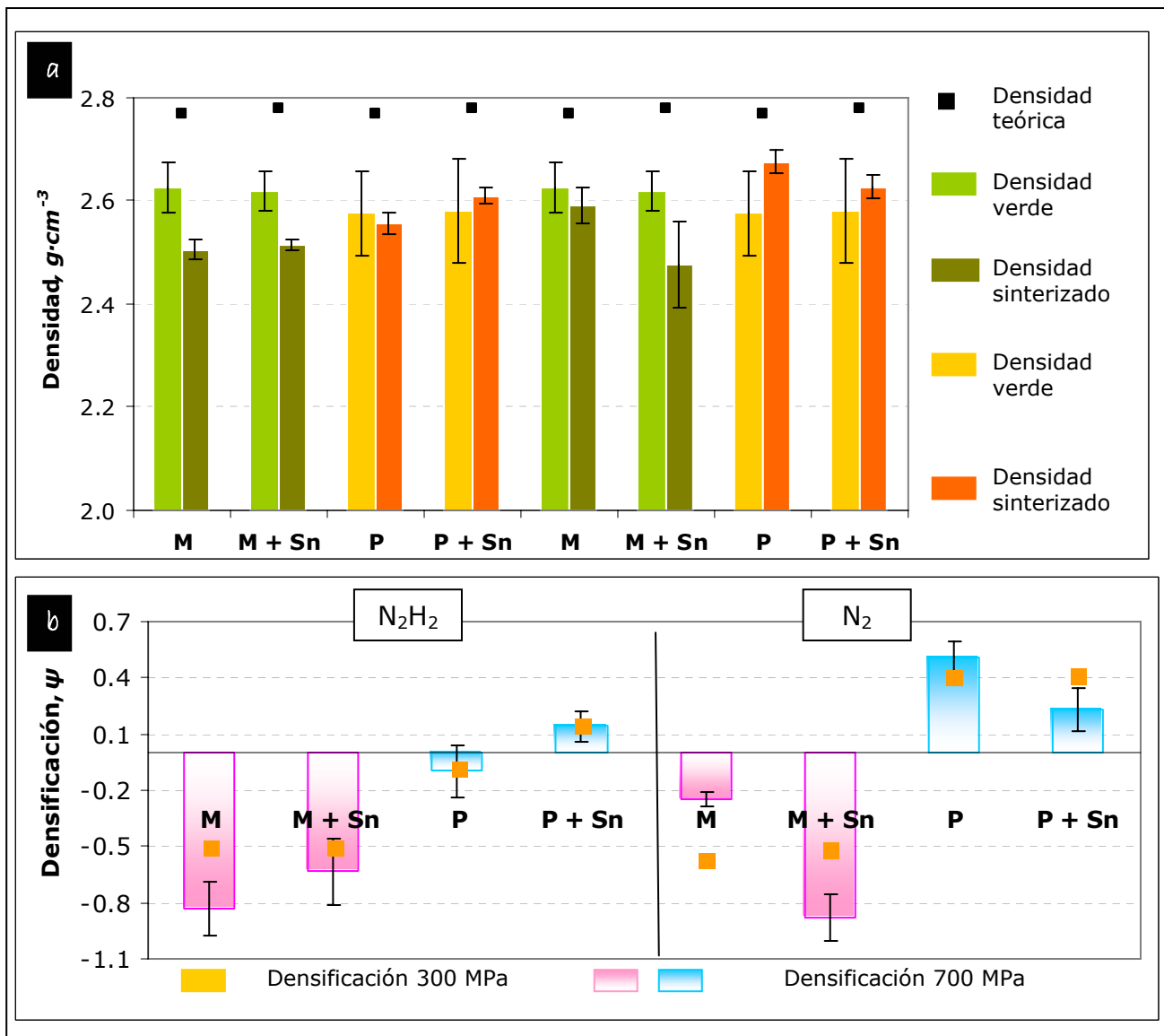


Figura 4.22. (a) Densidad en verde y del densidad del sinterizado, y (b) densificación de las aleaciones Alumix 123 (M), Alumix 123 + Sn (M+Sn), AA2014 (P) y AA2014 + Sn (P+Sn), compactadas a 700 MPa y sinterizadas a 590°C en N_2H_2 y N_2 .

Cuando se emplea N_2H_2 se observa un leve incremento de la densidad del sinterizado que se refleja en un crecimiento de la densificación (Fig. 4.22 b). Al igual que ocurre cuando se compacta a una menor presión, los valores de densidad en verde no se ven afectados por la adición de estaño. Sin embargo, en los valores de densidad del sinterizado si se aprecia la influencia del estaño.

En el caso de la aleación mezcla (M), la influencia de estaño es diferente dependiendo de la atmósfera. Cuando se emplea N_2H_2 se observa un leve incremento de la densidad del sinterizado que se refleja en un crecimiento de la densificación (Fig. 4.22 b).

Pese a este incremento, los valores de densificación siguen siendo más negativos que cuando se emplea una menor presión de compactación. Por otro lado, el uso de N_2 , junto con la adición de estaño, no mejora ni el valor de densidad del sinterizado ni la densificación, sino que se observa una disminución de ambos valores. De este modo podría decirse que a esta presión de compactación, la adición de trazas de estaño no supone una mejora con respecto a los valores que presenta la aleación base mezcla (M).

En cuanto al comportamiento de la aleación base prealeada, la influencia de estaño también es diferente en función de la atmósfera. En N_2H_2 , la adición de trazas de estaño (P+Sn) supone un incremento de la densidad del sinterizado comparada con la aleación base (M), aunque el valor de densificación no supera al obtenido cuando se compactó a 300 MPa. En el caso de emplear N_2 , el valor de densidad es ligeramente superior al obtenido en N_2H_2 , sin embargo, no supera el valor que presenta la aleación base, lo que implica que la adición de estaño no supone un beneficio para la densificación de esta. Esto quiere decir que, en el caso de la aleación base prealeada, en ninguna de las atmósferas empleadas, se consigue que a esta presión de compactación se superen los valores de densificación que presentaban las aleaciones con estaño compactadas a 300 MPa. Este fenómeno es lógico ya que a menor presión de compactación mayor es la energía libre, en forma de energía superficial, y por tanto mayor es la fuerza motriz de la sinterización. Consecuentemente, es lógico que sea mayor la densificación a 300 MPa ya que la densidad en verde es menor. A modo de resumen se presentan en la Tabla 4.9 los valores de densidad relativa del sinterizado.

En estos resultados se pone de manifiesto de nuevo que la incorporación de trazas de estaño no supone una mejora para las aleaciones que tienen como base la mezcla de polvos elementales, y que cuando se emplea un polvo prealeado, sólo se incrementan los valores con respecto a la aleación base cuando se trabaja en

N₂H₂, pasando de valores del 82 al 86% y del 91 al 94% a 300 y 700 MPa de presión de compactación respectivamente.

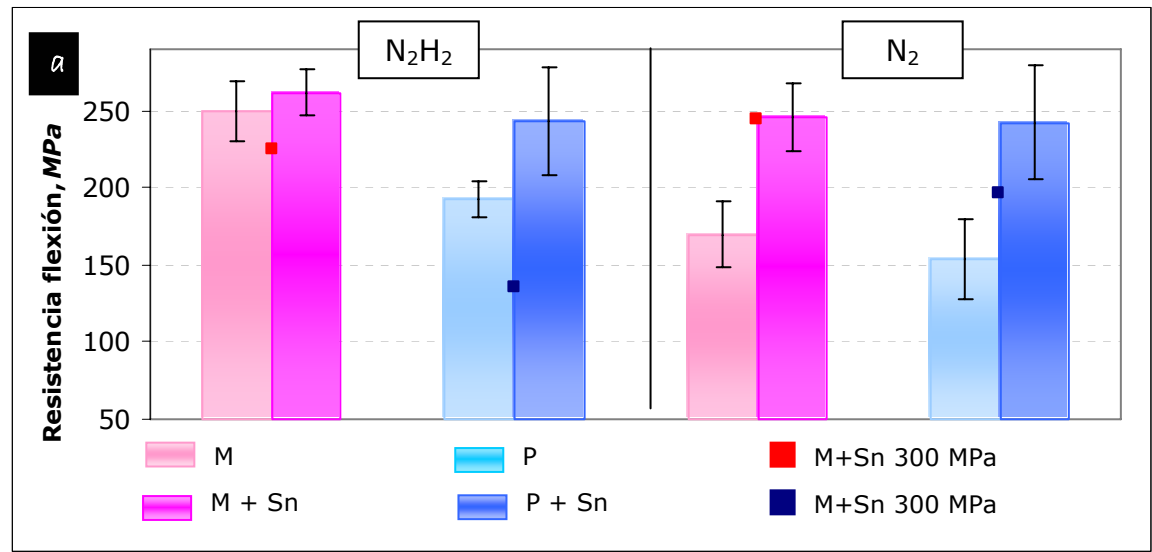
Tabla 4. 9. Densidad relativa del sinterizado de las aleaciones.

Aleación		Densidad relativa sinterizado, %			
		N ₂ H ₂		N ₂	
		300 MPa	700 MPa	300 MPa	700 MPa
Alumix 123	M	89.7 ± 1.0	90.5 ± 0.4	89.2 ± 0.5	93.5 ± 0.6
AA2014	P	82.1 ± 1.6	91.5 ± 0.8	90.1 ± 0.4	96.5 ± 0.4
Alumix 123 + Sn	M + Sn	88.8 ± 1.0	90.5 ± 0.6	88.7 ± 0.7	89.1 ± 0.5
AA2014 + Sn	P + Sn	86.1 ± 1.2	93.9 ± 0.7	90.4 ± 0.5	94.5 ± 0.6

Pese a que Schaffer et al¹¹⁻¹⁴ han demostrado los beneficios encontrados al adicionar trazas de ciertos elementos, estos resultados y los presentados por varios investigadores^{15,16,17,18} demuestran que la incorporación de estaño no siempre supone un beneficio para las aleaciones.

No deja de ser significativo que, además, el beneficio de la adición de trazas de estaño se produzca cuando la sinterización se realiza en N₂H₂, atmósfera menos favorable que el N₂ como se ha expuesto anteriormente. Esto podría significar que el efecto de ambas variables: adición de estaño y empleo de N₂ no se produce en forma de sinergia, prevaleciendo el efecto benéfico de la atmósfera de sinterización sobre el estaño.

Los valores de resistencia a flexión y de dureza de las aleaciones son los que se presentan en la Figura 4.23.



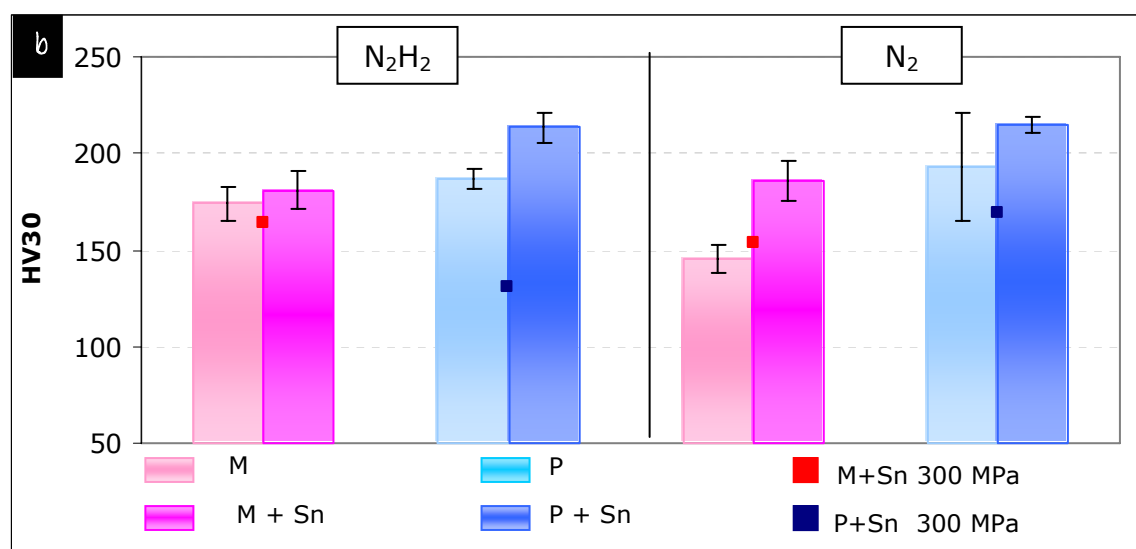


Figura 4.23. (a) Resistencia a flexión y (b) dureza de las aleaciones base y de las aleaciones base más estaño, compactadas a 700 MPa y sinterizadas a 590°C durante 60 minutos.

Pese a lo anterior, los valores de resistencia a flexión y de dureza muestran un incremento con respecto a las aleaciones base cuando se añade estaño. Lógicamente se superan los valores obtenidos para las mismas aleaciones compactadas a menor presión porque se alcanzan mayores valores de densidad, especialmente en el caso de la aleación base prealeada (P). Conviene también destacar que, acorde a los resultados anteriores, los mayores incrementos se observan cuando la aleación utilizada como base está compuesta por polvos prealeados. Los mayores valores de dureza se obtienen para la aleación prealeada con estaño (P+Sn) sinterizada en N_2H_2 , aunque el resto de las aleaciones, independientemente de la atmósfera utilizada, no presenta importantes diferencias con este valor.

Para concluir el estudio de la influencia de estaño en aleaciones compactadas a 700 MPa de presión, a continuación se muestran las microestructuras de las diferentes aleaciones (Fig. 4.24) así como el estudio de porosidad de las mismas.

En las micrografías no se aprecian grandes diferencias microestructurales tras la adición de estaño. En las aleaciones base mezcla los valores de densidad con y sin estaño eran muy similares y, como se puede ver en la microestructura, la distribución de las zonas ricas en cobre no presenta diferencias entre ambas aleaciones y la porosidad también es similar, aunque su estudio se muestra a continuación.

Para aleación prealeada, la incorporación de estaño si ha supuesto un incremento en la densidad del sinterizado, aunque en la microestructura no se aprecian grandes diferencias.

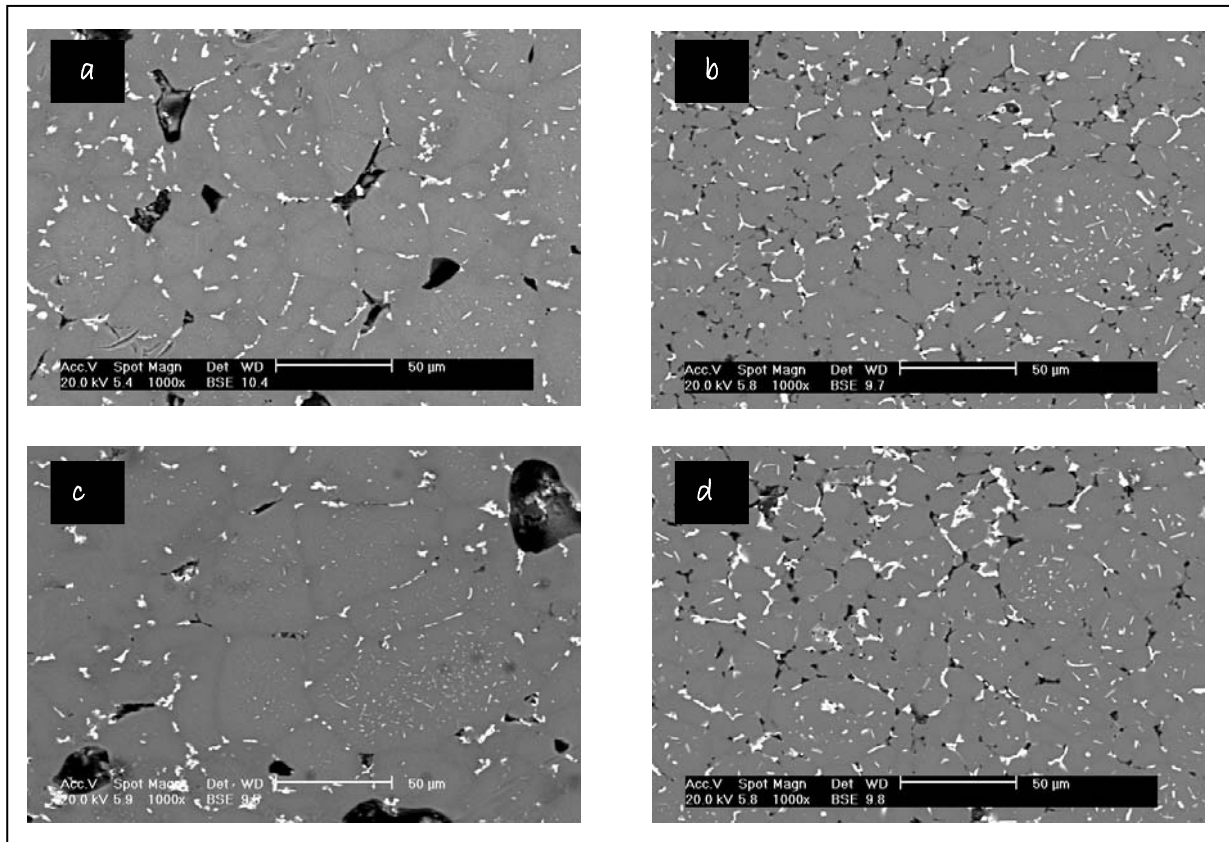


Figura 4.24. Microestructuras de las aleaciones (a) Alumix 123 (M), (c) Alumix 123 + Sn (M+Sn), (b) AA2014 (P) y (d) AA2014 + Sn (P+Sn), previamente compactadas a 700 MPa y sinterizadas en N_2H_2 .

En ambas aleaciones la porosidad parece similar y la distribución de las zonas ricas en cobre es también bastante homogénea aunque la superficie de las zonas en cobre parece mayor.

Las principales diferencias, si se comparan las microestructuras de las aleaciones según su base, están en la porosidad, presentando un menor número de poros pero de mayor tamaño las aleaciones M y M+Sn frente a las aleaciones que usan como base un polvo prealeado (P y P+Sn).

En la Figura 4.25 se muestra las microestructuras de las aleaciones cuando se utiliza N_2 como atmósferas de sinterización.

Pese a que los valores de densidad del sinterizado de las aleaciones que incluyen estaño son menores que los valores de las aleaciones base, no se encuentran diferencias importantes entre ellas.

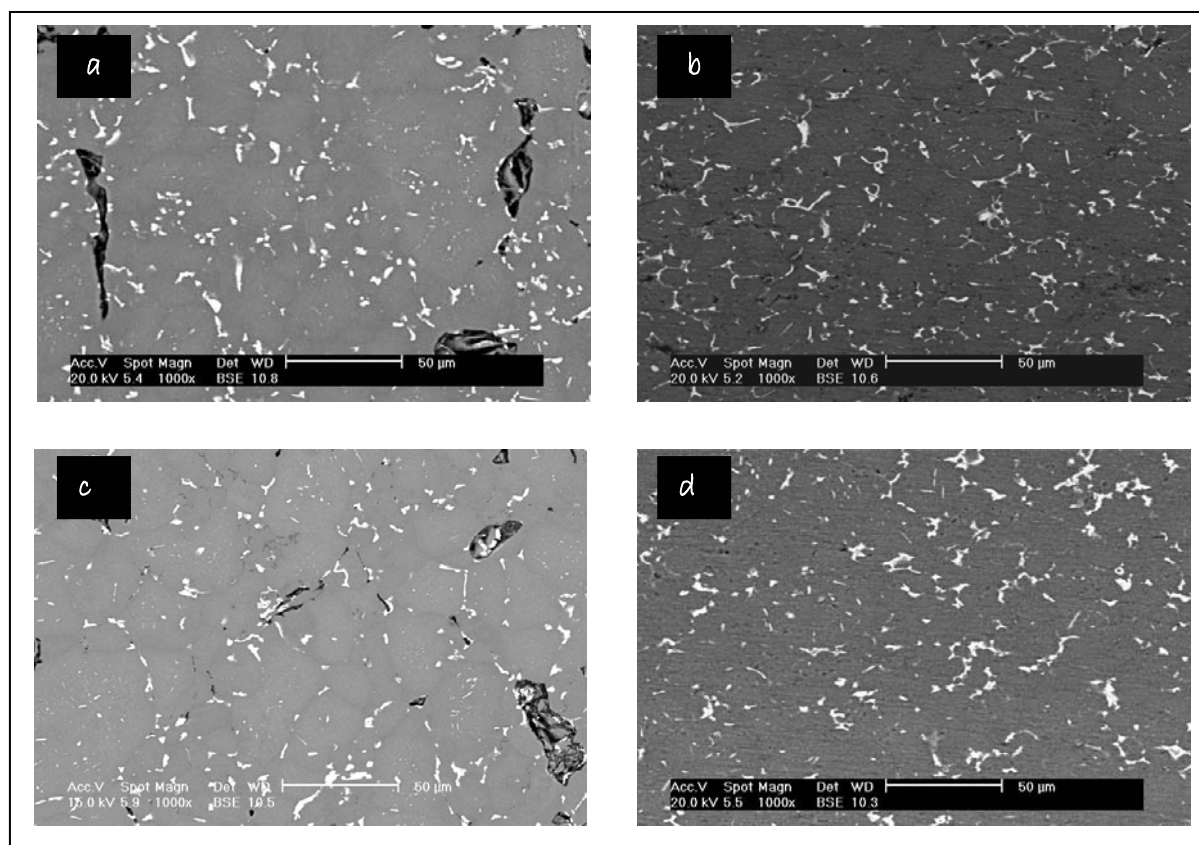


Figura 4.25. Microestructuras de las aleaciones (a) Alumix 123 (M), (c) Alumix 123 + Sn (M+Sn), (b) AA2014 (P) y (d) AA2014 + Sn (P+Sn), previamente compactadas a 700 MPa y sinterizadas en N_2 .

Solamente conviene destacar que las aleaciones con base prealeada sinterizadas en N_2 , con las que se alcanzaban los valores más altos de densidad, presentan una menor porosidad que las aleaciones con base mezcla y que las aleaciones sinterizadas en N_2H_2 .

La cuantificación de esta porosidad permite confirmar estas diferencias observadas en la microestructura. En la Tabla 4.10 se muestran los valores de porosidad de las aleaciones con y sin estaño consolidadas en ambas atmósferas.

Tabla 4.10. Porosidad de las aleaciones base y con estaño compactadas a 300 MPa y 700 MPa.

Aleación		Porosidad, %			
		300 MPa		700 MPa	
		N_2H_2	N_2	N_2H_2	N_2
Alumix 123	M	3.08 ± 0.02	3.11 ± 0.05	3.22 ± 0.04	3.09 ± 0.02
AA2014	P	5.15 ± 0.04	3.30 ± 0.08	4.34 ± 0.03	2.82 ± 0.07
Alumix 123 + Sn	M+Sn	3.14 ± 0.05	3.22 ± 0.03	2.98 ± 0.03	3.13 ± 0.05
AA2014 + Sn	P+Sn	3.91 ± 0.07	2.91 ± 0.04	3.82 ± 0.02	2.50 ± 0.04

A partir de estos valores se confirman los resultados obtenidos con anterioridad; la aleación base mezcla no experimenta una disminución significativa de los valores de porosidad aunque se aumente la presión de compactación, se trabaje en una u otra atmósfera o se adicionen trazas de estaño. Sin embargo, los valores de porosidad que presenta la aleación base prealeada muestran mejora al añadir trazas de estaño y al utilizar N_2 , ya que disminuye su porosidad hasta valores de un 2.5%, valor inferior al de la mezcla. Por tanto, con la incorporación de trazas de estaño, compactando a 700 MPa y sinterizando en N_2 , la aleación base prealeada presenta tanto unos valores de densidad como de propiedades mecánicas que llegan incluso a superar a la aleación base mezcla.

A continuación se muestran la distribución de tamaños de la porosidad de las aleaciones base más estaño compactadas a 700 MPa (Fig. 4.26 y Fig. 4.27).

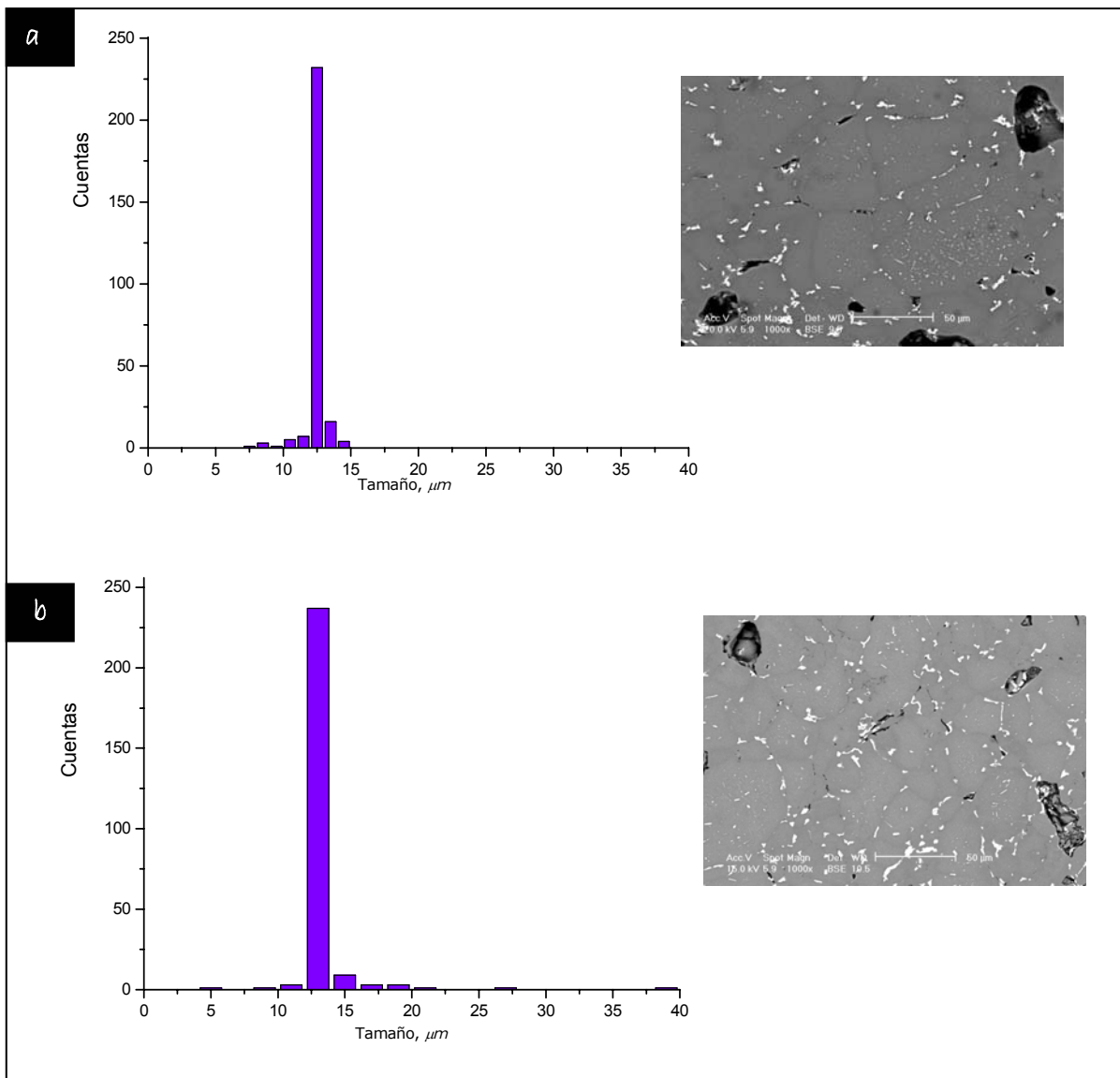


Figura 4.26. Distribución del tamaño de los poros de la aleación base mezcla más estaño (M+Sn) sinterizada en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

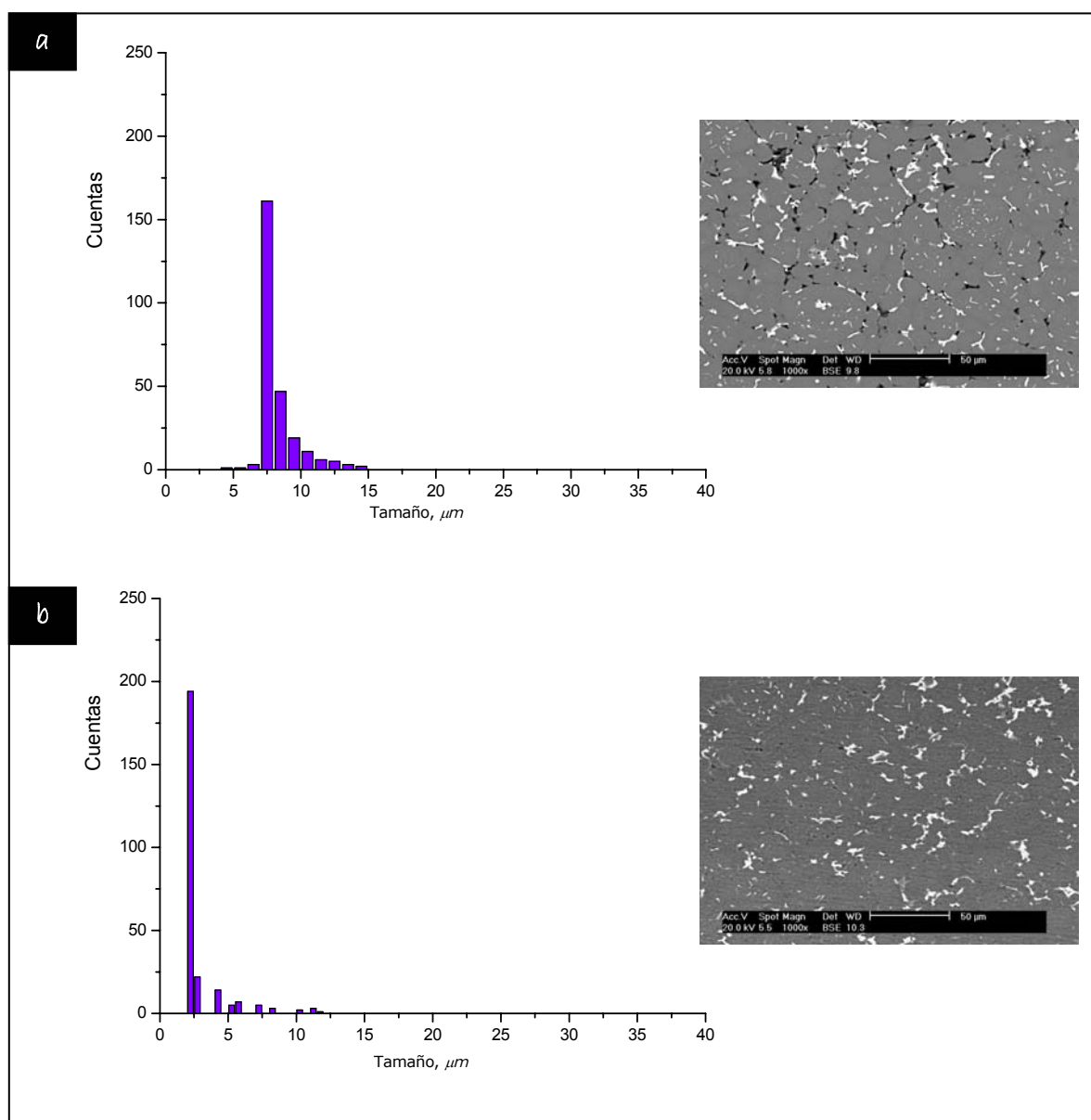


Figura 4.27. Distribución del tamaño de los poros de la aleación base prealeada más estaño (P+Sn) sinterizada en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

Estas representaciones muestran que el tamaño medio de la mayor parte de los poros se encuentra entre las 12 y 14 μm . La única diferencia entre ambas distribuciones está en que cuando se sinteriza en N_2 se observa una mayor frecuencia de poros y la presencia de una pequeña fracción de tamaño mayor a 14 μm .

En las micrografías no se aprecian grandes diferencias microestructurales tras la adición de estaño. En las aleaciones base mezcla los valores de densidad con y sin estaño eran muy similares y, como se puede ver en la microestructura, la distribución de las zonas ricas en cobre no presenta diferencias entre ambas

aleaciones y la porosidad también es similar, aunque su estudio se muestra a continuación.

Sin embargo, las distribuciones de la porosidad de las aleaciones base prealeada con estaño si presentan mayores diferencias en función de la atmósfera de sinterización.

En N_2H_2 , el tamaño medio de la mayor parte de los poros se sitúa entre 7 y 8 μm aunque la cantidad de esta es mayor. Por otro lado, en N_2 , la porosidad es de tamaño mucho menor entre, 2 y 3 μm , y su distribución es menos homogénea que en el caso anterior, aunque también mucho menor en cantidad.

4.3. Optimización del proceso de aleación mecánica de la aleación base mezcla

En base a los resultados obtenidos en el apartado anterior, se planteó como objetivo la modificación de las características del polvo de la aleación base mezcla, de modo que presente mejores valores de densificación y, consecuentemente, de densidad del sinterizado como ocurre en el caso de la aleación prealeada.

La técnica seleccionada para ello ha sido la aleación mecánica, ya que permite la obtención en estado sólido de polvo cuyas características tras la molienda difieren con respecto al polvo de partida. Entre los aspectos que se modifican destacan el tamaño de partícula, y por tanto la superficie específica, como consecuencia de los procesos de soldadura y fractura que dan lugar a una nueva variedad de tamaños; la dureza del polvo, ya que tras la molienda se obtiene un polvo endurecido por acritud debido a las colisiones con los cuerpos moledores que, por último, introducirán un elevado número de tensiones y deformaciones en el sistema, variando así otra característica del polvo como es su energía interna.

La molienda de alta energía de una aleación de aluminio, según el modelo clásico postulado por Benjamin y Volin, se corresponde con la molienda de un sistema dúctil-dúctil y, para su consecución, el proceso atraviesa cinco etapas. La molienda se puede considerar completa cuando el sistema alcanza el estado estacionario que se caracteriza porque tanto la composición como la microestructura del polvo son homogéneas ¹⁹⁻²⁸.

La evolución de las distintas etapas del proceso de molienda se puede monitorizar mediante el seguimiento de una serie de parámetros que difieren dependiendo del autor que realice el estudio ^{29,30}. En el caso concreto de este estudio, y tal y como se ha expuesto en el capítulo 3, los distintos estadios por los que avanza el proceso de molienda de alta energía se han seguido a través del análisis de la densidad aparente del polvo con el tiempo de molienda, análisis por difracción de rayos X y evolución morfológica de las partículas que componen el polvo. La interpretación de estos valores permitirá determinar cuando se ha alcanzado el estado estacionario o de equilibrio.

Además, al tratarse de un proceso que transforma en muchos aspectos las características del polvo de partida, es interesante monitorizar el mayor número posible de parámetros para que, de este modo, se pueda extraer la máxima

información acerca de cómo es el polvo con el que se va a trabajar tras la molienda.

a. Evolución de la densidad aparente durante el proceso de molienda

Como se acaba de comentar, la medida de los valores de densidad aparente del polvo va a permitir monitorizar el proceso de molienda ^{29,30}. En la Figura 4.28, se muestra como han evolucionado dichos valores a medida que avanza el tiempo de molienda.

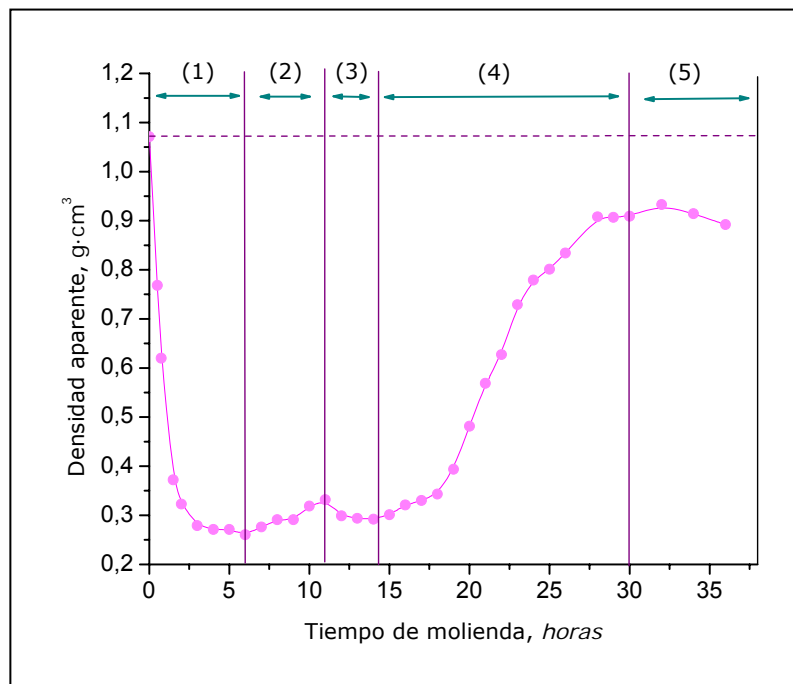


Figura 4.28. Evolución de la densidad aparente de la aleación AlumiX 123 con el tiempo de molienda.

Durante las primeras horas de la molienda, hasta aproximadamente las 6 horas, el sistema experimenta una fuerte disminución de los valores de densidad aparente. A partir de este punto, los valores de densidad aparente se mantienen bajos, aumentando ligeramente hasta las 11 horas de molienda. Entre las 11 y las 14 horas de molienda, la densidad aparente vuelve a disminuir para volver a experimentar un crecimiento constante a partir de las 14 horas de molienda. Este crecimiento se estabiliza a las 30 horas de molienda, donde los valores comienzan a mantenerse constantes y cercanos, aunque ligeramente inferiores a los que presentaba el polvo de partida.

Según el modelo propuesto por Benjamin y Volin, la molienda se desarrolla en cinco etapas, de manera que los procesos más importantes de cada una de ellas

son la deformación plástica, predominio de soldadura, predominio de fractura, soldadura aleatoria, y estado final ¹⁹.

A partir de los datos de la figura anterior, también se pueden distinguir cinco etapas, caracterizadas cada una de ellas por los cambios de signo de la pendiente. Sin embargo, estas etapas no se ajustan exactamente al modelo anteriormente citado, ya que los signos de la pendiente y la morfología de las partículas en cada una de las etapas parecen indicar que se están sucediendo otros procesos principales que no concuerdan con la secuencia descrita por el modelo clásico. A continuación se explican las etapas del proceso propuestas en función de los datos obtenidos.

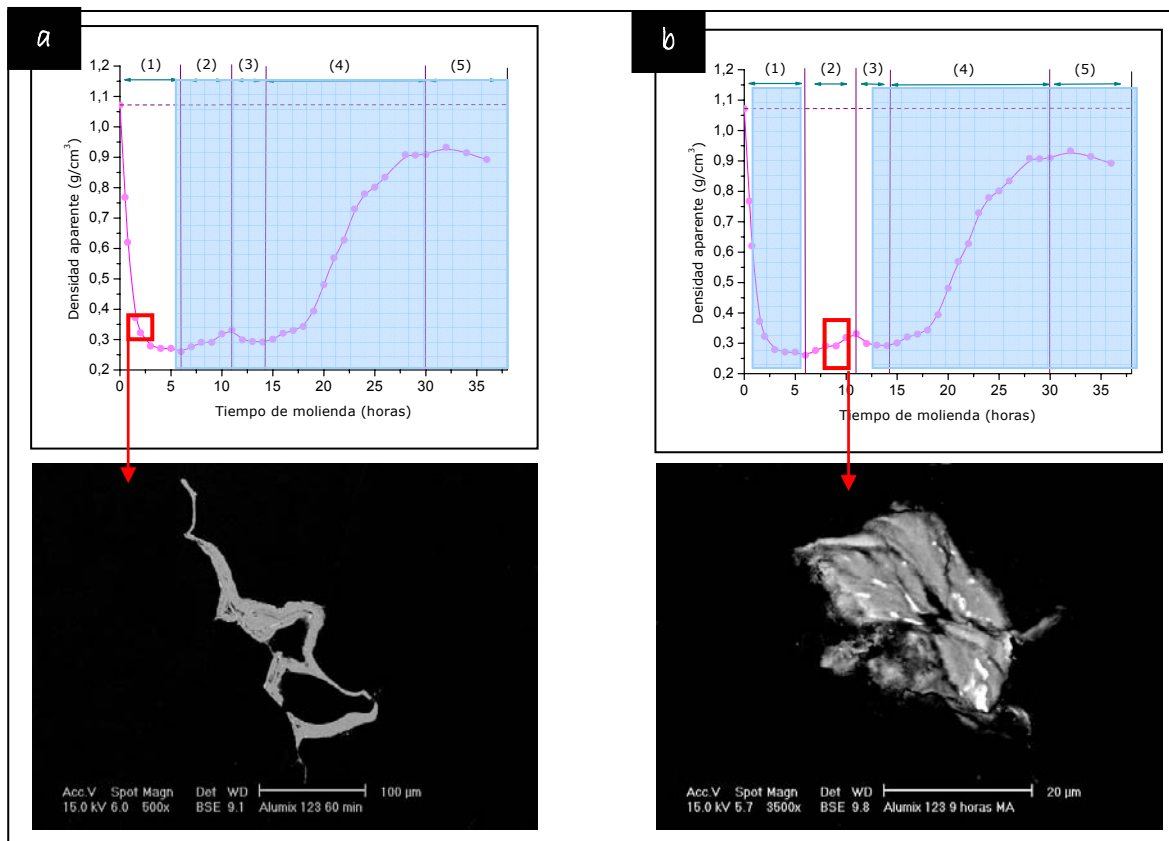
Primera etapa, deformación plástica

La primera etapa, que se puede identificar hasta las 6 horas de molienda, se corresponde con la disminución de los valores de densidad aparente del polvo, etapa que coincide con la primera etapa del modelo clásico. En ella tiene lugar la deformación plástica de las partículas dúctiles como consecuencia de las colisiones con las bolas ¹⁹⁻²⁸.

Estas colisiones con las bolas originan morfologías laminares o planas, como se aprecia en la Figura 4.29 (a), características de los sistemas dúctiles que se deforman plásticamente durante los primeros momentos de la aleación mecánica.

Al final de esta etapa ha aumentado el número de partículas formadas por láminas de los distintos constituyentes ordenadas en capas paralelas ^{19,22,24}, y la composición química de estas partículas compuestas por láminas, varía de partícula a partícula ^{24,25}. El hecho de que las partículas de polvo tengan esa morfología laminar origina una mayor dificultad para el empaquetamiento del polvo, hecho que se refleja en la fuerte disminución de los valores de densidad aparente ^{29,30}.

En lo referente a términos estructurales, en estos primeros momentos de la molienda, aumenta la densidad de las dislocaciones debido a la deformación plástica ocasionada por las colisiones con los cuerpos molidores y las paredes del molino ³¹.



97

Figura 4.29. Evolución de la densidad aparente con la (a) sección de una partícula correspondiente a la primera etapa del proceso de molienda, y (b) sección de una partícula correspondiente a la segunda etapa de la molienda de alta energía.

Segunda etapa, soldadura

La segunda etapa, que también se ajusta a la descrita por el modelo clásico, transcurre entre las 6 y las 11 horas de molienda, donde lo más característico es el leve crecimiento observado en los valores de densidad aparente. Este aumento de la densidad aparente está directamente relacionado con los cambios morfológicos de las partículas de polvo que componen la aleación.

La sección de las partículas de polvo de la Figura 4.29 (b) muestra que están constituidas a partir de la soldadura de las láminas formadas en la etapa anterior. Estas láminas soldadas dan lugar a partículas con estructura conocida como tipo "sándwich", que se caracteriza porque en ella se alternan las láminas de los distintos componentes del sistema, como se muestra en la Figura 4.30.

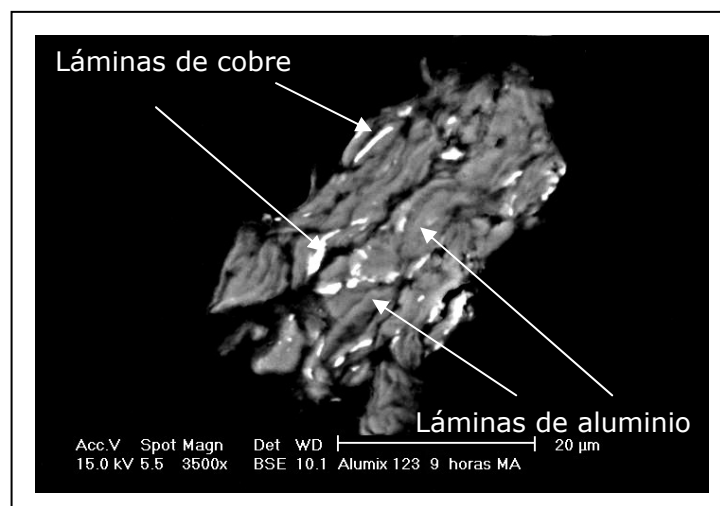


Figura 4.30. Sección de una partícula de polvo tras nueve horas de molienda donde se indican distintas láminas que la constituyen.

El crecimiento de los valores de densidad aparente se explica por la aparición de una nueva variedad de tamaños que facilitan el proceso de empaquetamiento del polvo. Es importante resaltar que, pese a que en esta etapa los procesos de soldadura son los mayoritarios, siguen estando presentes fenómenos de deformación plástica, pero en menor medida que en la etapa anterior.

Tercera etapa, deformación plástica

La tercera etapa tiene lugar entre las 11 y las 14 horas de molienda. Según el modelo clásico, en este punto de la molienda, deberían predominar los procesos de fractura que favorecerían el empaquetamiento con el aumento de la densidad aparente. Sin embargo, la curva de densidad aparente muestra un nuevo cambio en el signo de la pendiente, con una nueva disminución de los valores, lo que podría indicar que en esta etapa predominaría, de nuevo, la deformación plástica de las partículas (Fig. 4.31).

A nivel morfológico, las estructuras tipo sándwich de la etapa anterior sufren nuevos procesos de deformación por aplastamiento o aplanamiento, dando lugar a partículas con secciones como las que se muestran en la Figura 4.31 (a). Al igual que en la etapa inicial de la molienda, el proceso más importante en esta etapa es la deformación plástica, esta vez de las partículas tipo sándwich,

aplanándolas; lo que no implica que no estén presentes, aunque de manera minoritaria, los procesos de soldadura.

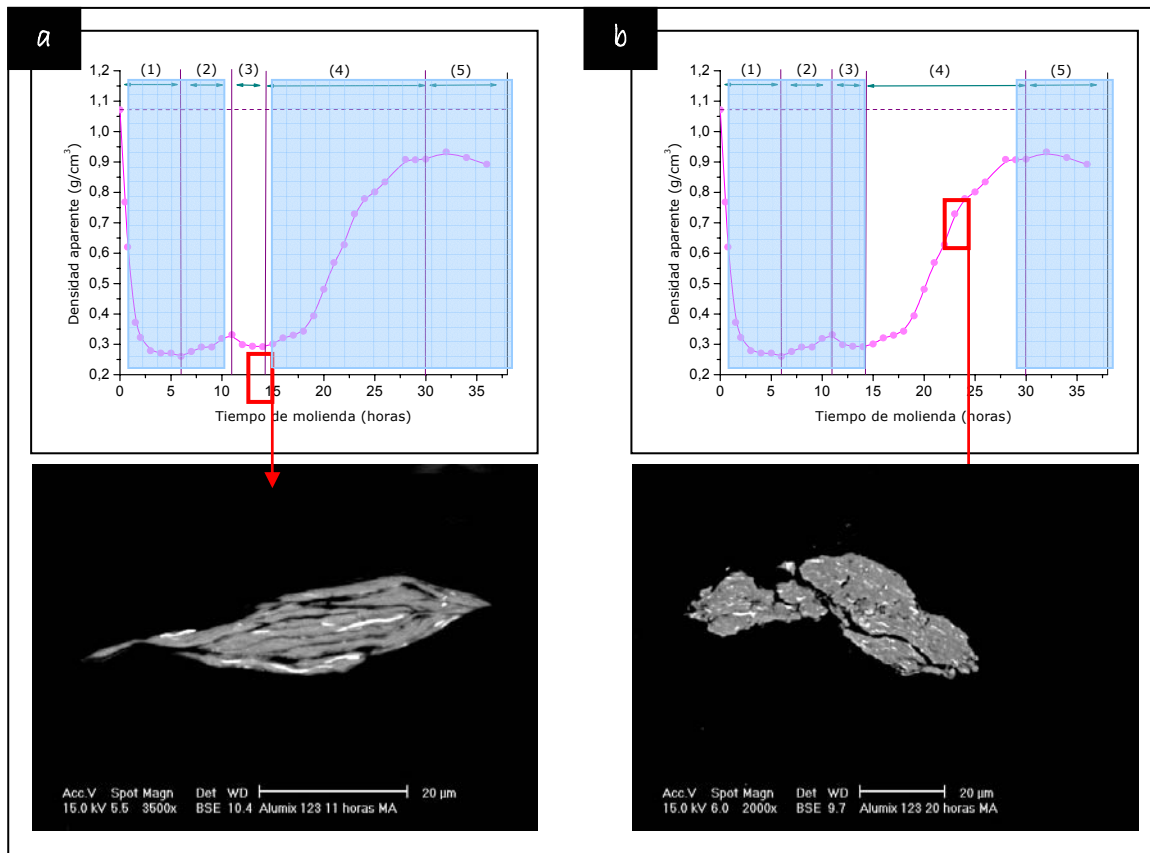


Figura 4.31. Evolución de la densidad aparente con la (a) sección de una partícula correspondiente a la tercera etapa del proceso de molienda, y (b) sección de una partícula correspondiente a la cuarta etapa de la molienda de alta energía.

En este punto de la molienda coexisten varios tipos de partículas: tipo sándwich aplanadas, láminas, tipo sándwich y de tamaño pequeño que formaban parte de otras más grandes que aún no se han soldado ^{19,20}. Considerando que el proceso de deformación es el principal en esta etapa, son las partículas con morfología tipo sándwich aplanadas las mayoritarias.

Este cambio en la morfología, más aplanada, provoca la disminución de la densidad aparente, manifestado en el nuevo cambio en la pendiente de la curva y consecuencia de la dificultad de empaquetamiento incrementada.

Cuarta etapa, soldadura, fractura y soldadura aleatoria

La cuarta etapa transcurre entre las 14 y las 30 horas de molienda, y se caracteriza por un fuerte aumento de la densidad aparente. Esta etapa agruparía las de soldadura, fractura y soldadura aleatoria del modelo clásico ¹⁹⁻²⁸.

Comienza con procesos de soldadura de las partículas laminares y laminares tipo sándwich originadas anteriormente, lo que da lugar a partículas con tamaño muy grande. No obstante, y debido a la acción continua de los cuerpos moledores, las deformaciones a las que está sometido el polvo provocan un continuo endurecimiento por acritud, lo que disminuye su capacidad de deformación. Conviene destacar que este endurecimiento por deformación en frío podría afectar durante la etapa de compactación de la aleación ^{19,20,24,31,32}.

En lo referente a la microestructura del polvo, las estructuras laminares se van refinando, disminuyendo en su espesor a medida que va avanzando la molienda, como se puede ver en la Figura 4.31 (b). La fractura de las partículas genera nuevas superficies de contacto ²², favoreciéndose así los procesos de difusión de los distintos componentes, de modo que cada vez es más difícil identificarlos en las partículas. Además, el polvo se va homogeneizando debido a las continuas fracturas y soldaduras. No obstante, aún no se ha alcanzado una composición homogénea entre las distintas partículas de polvo ²⁴.

Esta deformación y soldadura aleatoria provoca no sólo una amplia variedad de tamaños sino, además, una modificación en la morfología externa. El polvo va pasando de estar principalmente constituido por partículas aplastadas, a estar formado por partículas cuya morfología equiaxial va siendo predominante con el tiempo. Esta morfología equiaxial, junto con la variedad de tamaños, es la causa del marcado incremento en la densidad aparente.

Quinta etapa, estado estacionario

La última etapa, a la que se llega una vez alcanzadas las 30 horas de molienda, es la del estado de equilibrio.

Esta etapa coincide con la última etapa del modelo propuesto por Benjamin y Volin ¹⁹. A partir de este momento se alcanza un equilibrio en los valores de densidad aparente aunque se aumente el tiempo de molienda, y se consigue una homogeneización en la microestructura (Fig. 4.32) y en la composición. Finalmente, cada una de las partículas que componen el polvo presenta la misma

composición porcentual que la aleación de partida ²⁰⁻²⁸ y, por tanto, se podría considerar al polvo como prealeado tras todo el proceso de molienda ^{29,33}.

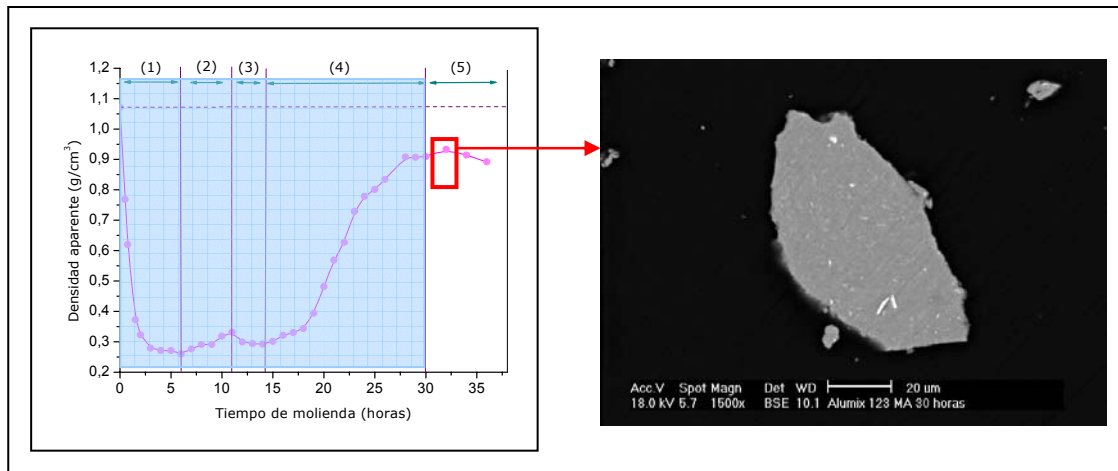


Figura 4.32. Evolución de la densidad aparente con la sección de una partícula en la quinta etapa de molienda.

b. Evolución del tamaño de partícula con la molienda

Como se ha visto hasta ahora, el proceso de aleación mecánica implica que, durante el tiempo que dura la molienda, no dejan de sucederse deformaciones, soldaduras y fracturas de las partículas de polvo que componen la aleación. Todos estos procesos modifican, como se acaba de mostrar, las características del polvo.

Los cambios que se aprecian con más facilidad son los asociados a la morfología de las partículas, cambios que afectarán a su compactación. Otro de los aspectos que se modifican a lo largo del proceso es el tamaño y distribución granulométrica del polvo.

La evolución del tamaño de partícula experimentado por la aleación base mezcla a lo largo de las distintas etapas del proceso de molienda se muestra en la Figura 4.33.

Como se puede apreciar, es difícil encontrar una tendencia clara en la evolución del tamaño del polvo a través de las distintas distribuciones que se corresponden a cada etapa. Por ello, se va a comentar la variación de los tamaños en función de cada una de las etapas del proceso de molienda.

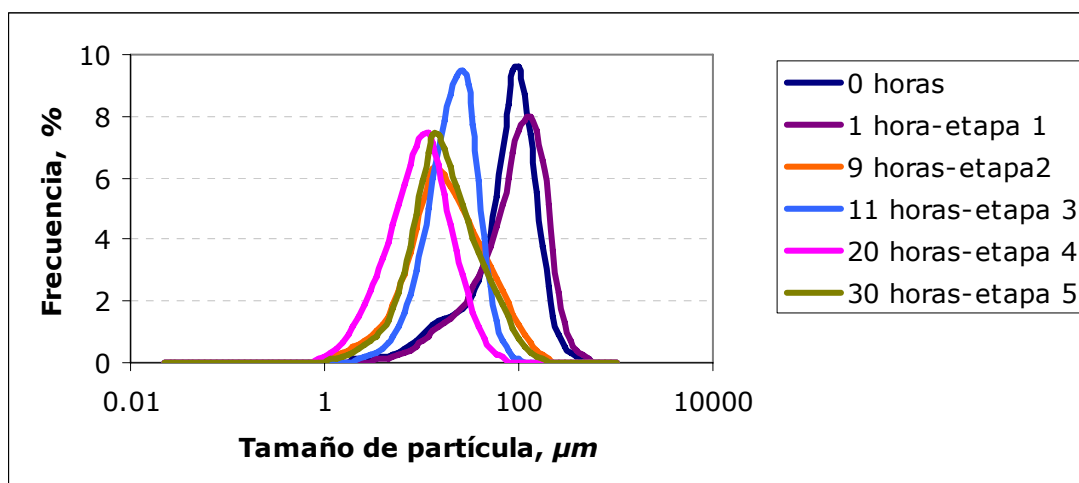


Figura 4.33. Distribuciones granulométricas de la aleación AlumiX 123 según la etapa del proceso de molienda.

Primera etapa, deformación plástica

La curva de distribución de tamaños (Fig. 4.34 a) muestra que con solo una hora de molienda, el tamaño medio de partícula aumenta de 100 μm a 110-125 μm , como consecuencia del aplanamiento debido a la deformación plástica. Además, se produce un cambio de simetría en la curva, ensanchándose, ya que la cantidad de partículas que inicialmente presentaban un tamaño aproximado de 100 μm se ve reducida a medida que transcurre la molienda, pasando a ser fragmentos laminares de tamaño mayor.

Es un hecho evidente que, durante estos primeros momentos de la molienda, aumenta el tamaño de todas las partículas como consecuencia de la deformación plástica de las mismas. Así se muestra en las Figuras 4.34 (b) y (c), donde, tras una hora de molienda, la morfología de las partículas ha pasado claramente de ser equiaxial a ser plana o laminar.

Segunda etapa, soldadura

La segunda etapa del proceso se caracteriza, como se ha indicado anteriormente, porque comienzan a aparecer procesos de soldadura de las partículas deformadas en la etapa anterior, dando lugar a partículas de estructura tipo sándwich (Fig. 4.35).

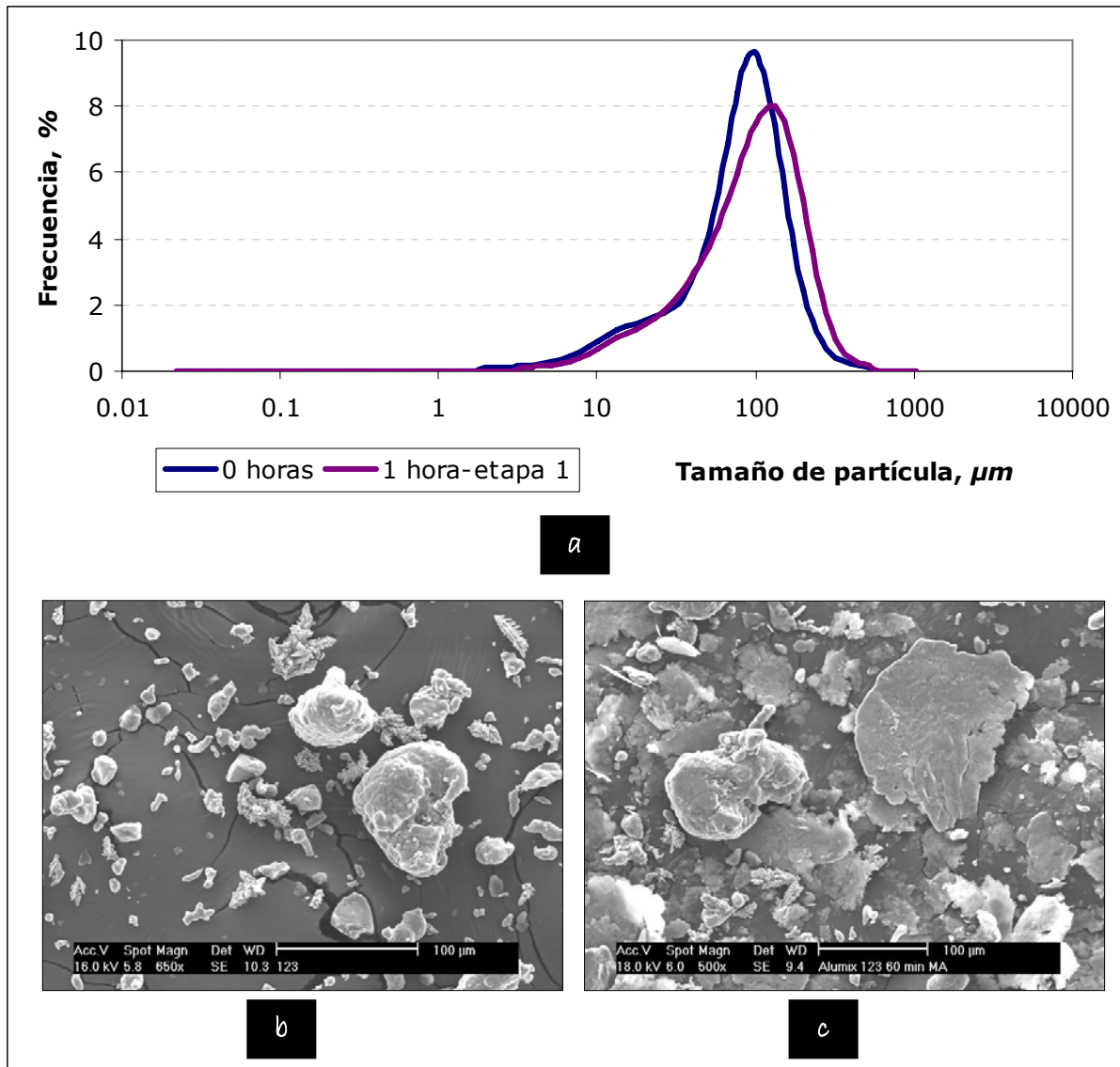


Figura 4.34. (a) Distribución granulométrica de la aleación Alumix 123 inicial y tras una hora de molienda; morfología de las partículas (b) de la aleación inicial y (c) de la aleación tras una hora de molienda.

La distribución de tamaños de la aleación (Fig. 4.35 a) muestra que la mayor parte de las partículas tiene un tamaño aproximado de 9-15 μm , lo que revela que se ha producido una fuerte reducción del tamaño medio de partícula con 9 horas de molienda. Además, la distribución de tamaños es ahora mucho más ancha que la que se obtuvo para una hora. Esta mayor dispersión de tamaños, reflejada en el ancho de la campana de Gauss, se debe a que a lo largo de la etapa se superponen diferentes fenómenos. Las partículas de tamaño grande se rompen para originar láminas de tamaño menor mientras que otras se deforman y sueldan, dando lugar a partículas de mayor tamaño.

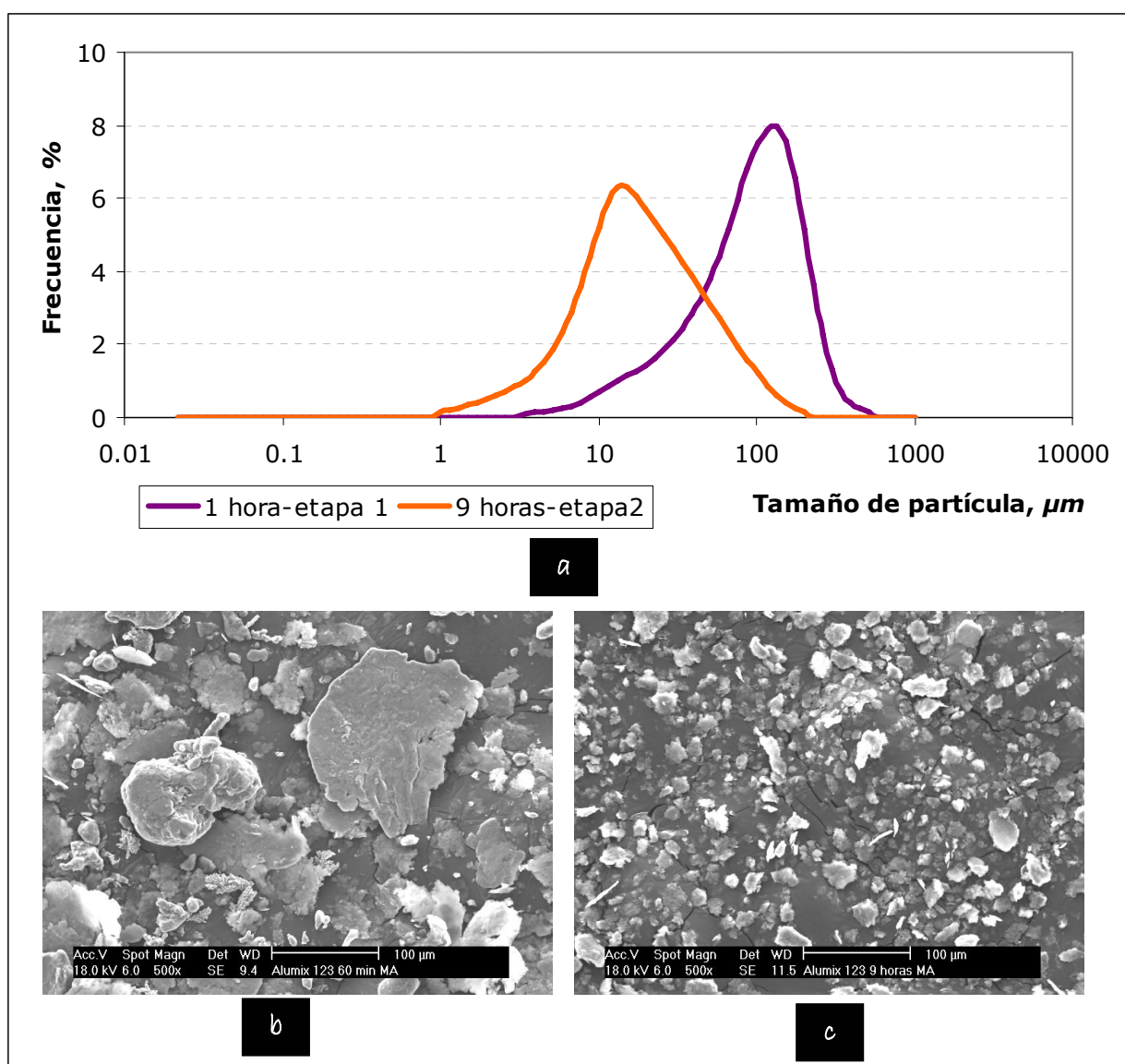


Figura 4.35. (a) Distribución granulométrica de la aleación Alumix 123 tras una y nueve horas de molienda; morfología de las partículas (b) tras una hora de molienda y (c) tras nueve horas de molienda.

A pesar de que los procesos de soldadura sean los mayoritarios en esta etapa, al mismo tiempo se siguen aplanando partículas puesto que la deformación, aunque no sea mayoritaria, sigue teniendo lugar. Esto repercute en una gran variedad de tamaños nuevos que se reflejó anteriormente en un aumento de la densidad aparente al verse favorecido el empaquetamiento.

En cuanto a la morfología característica de las partículas de esta segunda etapa (Fig. 4.35 c) la mayor parte es laminar o plana, ya que la soldadura en esta etapa se realiza entre láminas planas.

Tercera etapa, deformación plástica

En la tercera etapa el proceso dominante es la deformación plástica que sufren las partículas de estructura tipo sándwich formadas en la etapa anterior.

Debido a los procesos de deformación plástica las partículas aumentan su tamaño como se puede ver en la Figura 4.36 (a), donde el centro de la campana de distribución se sitúa ahora entre las 22 y 25 μm . La forma de la campana es mucho más estrecha que en la etapa anterior y el hecho de que el tamaño medio se desplace hacia valores superiores confirma que el proceso dominante es la nueva deformación plástica de las partículas ya deformadas y soldadas anteriormente.

Las figuras 4.36 (b) y (c) muestran que las partículas son de mayor tamaño comparadas con las obtenidas en la etapa anterior, además de seguir presentando forma laminar o plana.

Cuarta etapa, soldadura, fractura y soldadura aleatoria

En la cuarta etapa del proceso se suceden los fenómenos de soldadura, fractura y soldadura aleatoria de las partículas que componen la aleación.

Al igual que en la segunda etapa, la distribución de tamaños es más ancha si se compara con la etapa anterior. Esto se debe a que la soldadura de las partículas planas tipo sándwich, su fractura cuando alcanzan una dureza y un tamaño crítico, y la posterior soldadura aleatoria se produce a lo largo de esta etapa en las diferentes partículas, dando lugar a una mayor variedad de tamaños. El tamaño medio de las partículas vuelve a disminuir, localizándose en las 10 μm . Sin embargo, conviene destacar que en este estadio no se producen ya modificaciones en el tamaño máximo del polvo que se encuentra, al igual que en la etapa anterior, en torno a las 100 μm .

En las imágenes de la Figura 4.37 (b) y (c) se puede ver como ha disminuido el tamaño medio de partícula a medida que ha avanzado el tiempo de molienda. Asimismo, comienzan a diferenciarse otras morfologías diferentes a las planas, de manera que la morfología va adquiriendo poco a poco apariencia equiaxial.

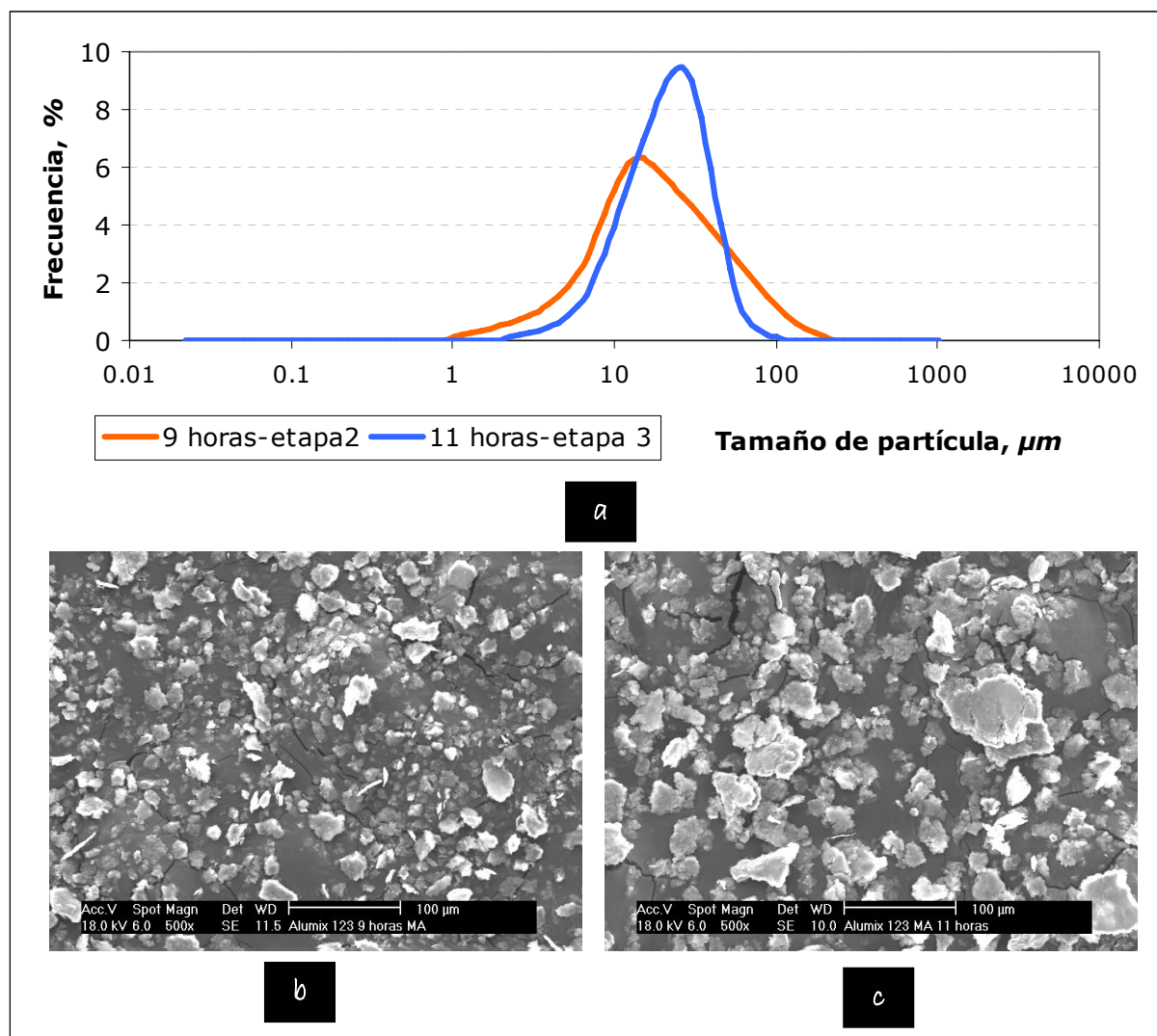


Figura 4.36. (a) Distribución granulométrica de la aleación Alumix 123 tras nueve y once horas de molienda; morfología de las partículas (b) tras nueve de molienda y (c) tras once horas de molienda.

Quinta etapa, estado estacionario

Por último, en la quinta etapa, cuando se alcanza el estado estacionario, el tamaño medio de partícula no experimenta una gran variación con respecto al de la etapa anterior (Fig. 4.38). Sólo se produce un ligero aumento, comparado con las etapas anteriores, en el tamaño medio de las partículas, que pasan de 10 μm a 15-20 μm .

La morfología de las partículas a partir de las 30 horas de molienda (Fig. 4.38 c) es equiaxial, con la característica de presentar un tamaño máximo muy inferior al tamaño de partícula de partida.

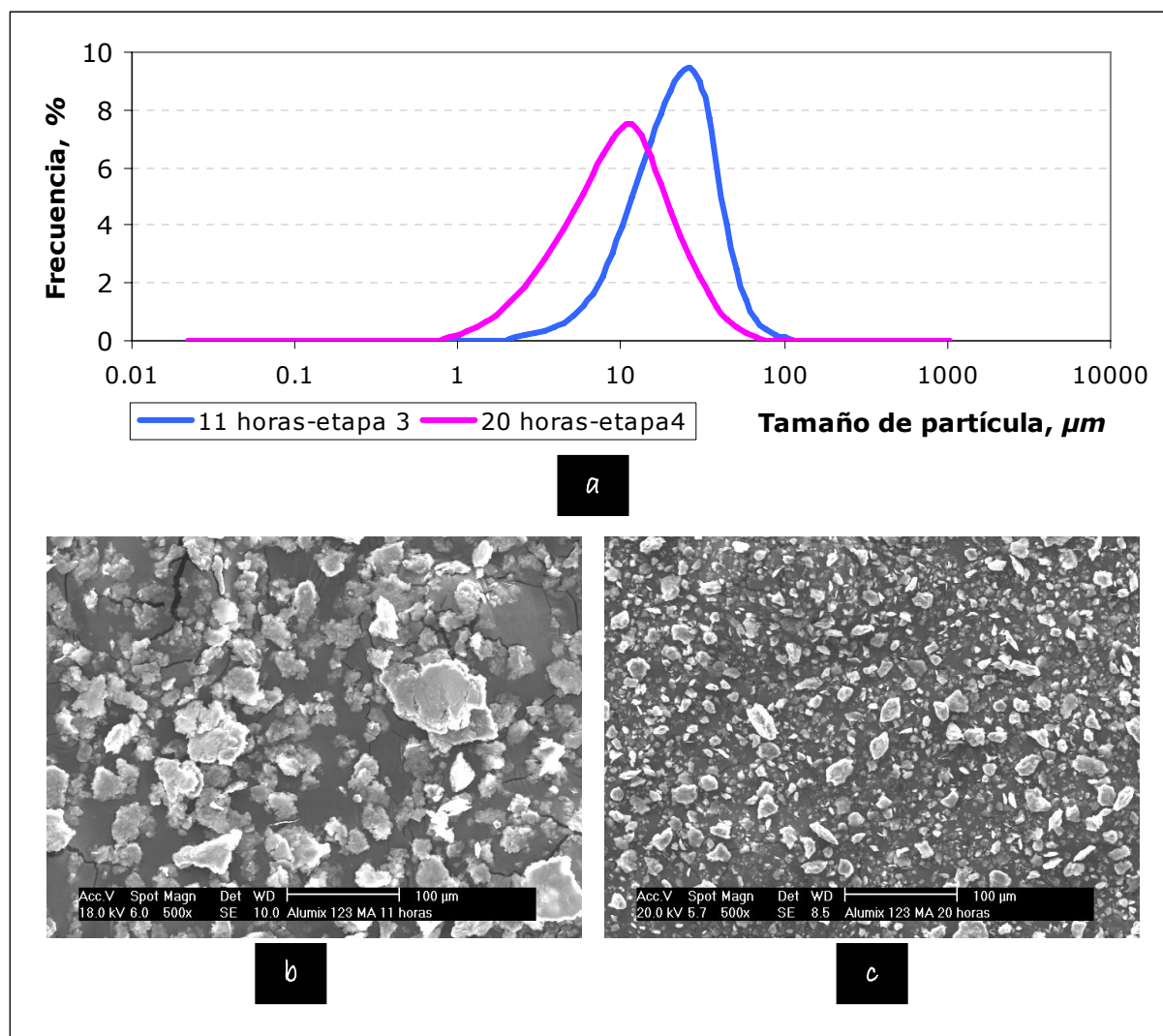


Figura 4.37. (a) Distribución granulométrica de la aleación Aluminix 123 tras once y veinte horas de molienda; morfología de las partículas (b) tras once de molienda y (c) tras veinte horas de molienda.

Uno de los primeros cambios fácilmente apreciables en las características del polvo tras la molienda es, por tanto, la disminución del tamaño de las partículas que la componen.

Otra forma de analizar la evolución del tamaño de partícula con el tiempo de molienda es mediante la representación del índice D_{50} . Este índice representa el tamaño por debajo del cual se encuentran el 50% de las partículas. En la Figura 4.39 se muestra la variación de índice D_{50} con el tiempo de molienda.

La evolución del tamaño medio de partícula permite confirmar los resultados expuestos hasta el momento a través de las diferentes etapas de molienda.

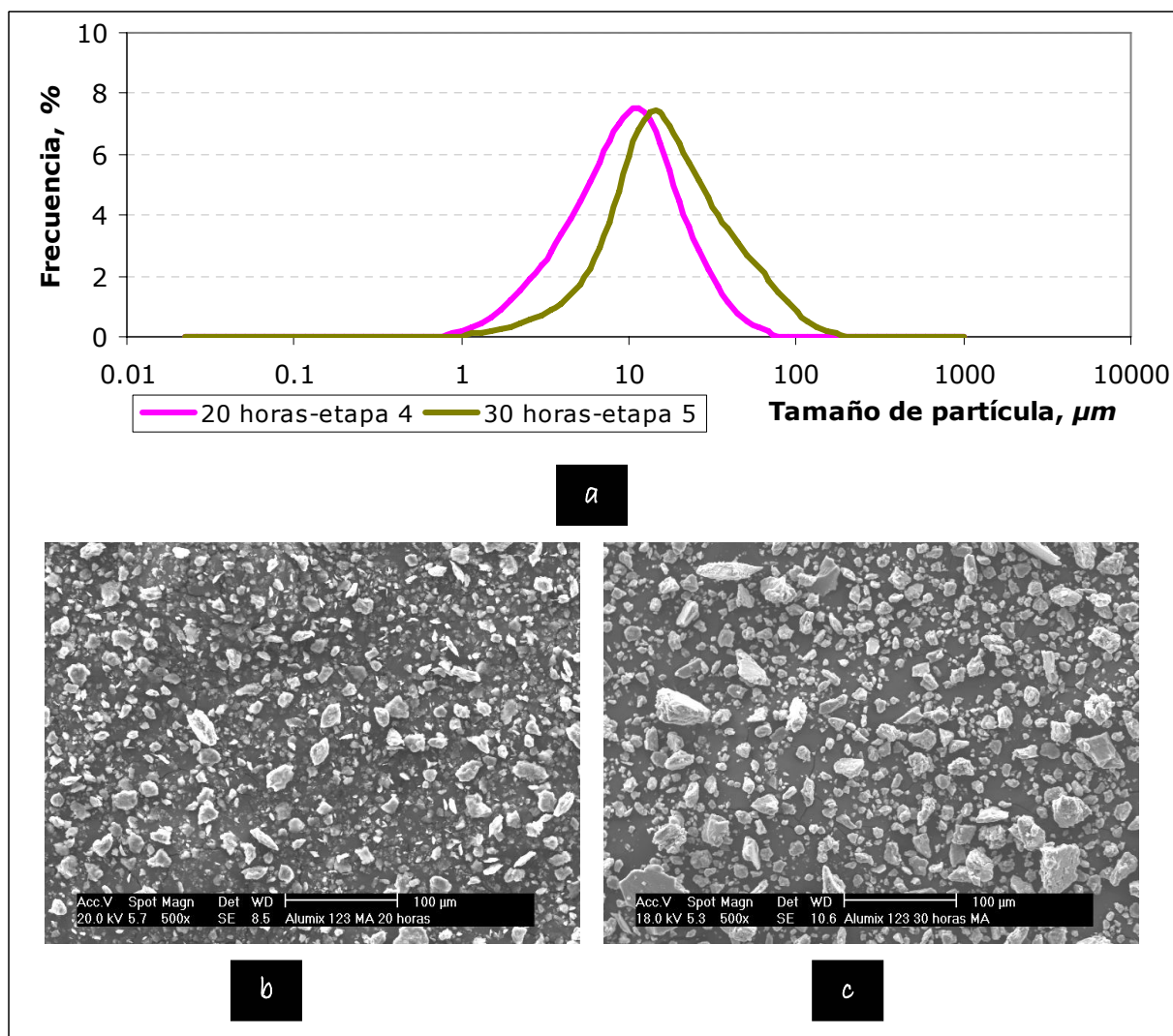


Figura 4.38. (a) Distribución granulométrica de la aleación Aluminix 123 tras veinte y treinta horas de molienda; morfología de las partículas (b) tras veinte de molienda y (c) tras treinta horas de molienda.

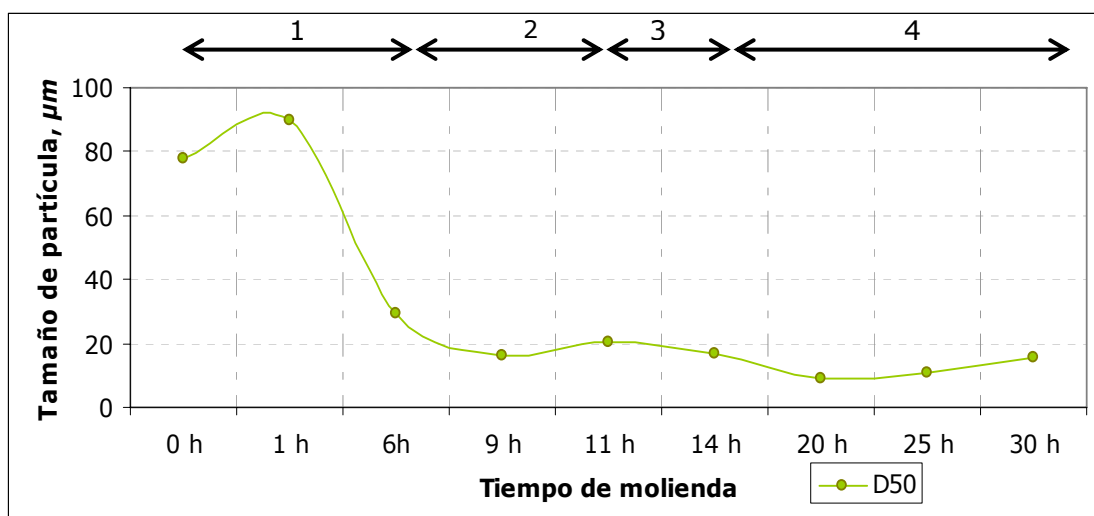


Figura 4.39. Evolución del índice D_{50} de las partículas de la aleación Aluminix 123 con el tiempo de molienda.

En la primera etapa del proceso de molienda el fenómeno mayoritario era la deformación, por lo que se observa un aumento del tamaño de partícula, que pasa a decrecer a medida que el tiempo de molienda avanza y se acerca a la segunda etapa, donde comienzan a cobrar importancia los procesos de soldadura y fractura.

Ya en la segunda etapa, se observa una disminución del índice seguida de un ligero aumento del tamaño de las mismas cuando se va aproximando la tercera etapa, caracterizada principalmente por la deformación, y manifestada en un crecimiento del tamaño y disminución de la densidad aparente. A medida que avanza la molienda hacia la cuarta etapa, el D_{50} decrece debido a los procesos de fractura. A partir de las veinte horas de molienda, los procesos de soldadura aleatoria dan lugar a un incremento del tamaño medio de las partículas hasta que se llega al estado estacionario o de equilibrio.

Además de la confirmación de la evolución y duración de las distintas etapas, esta representación permite observar como al comienzo de la molienda el tamaño del 50% de las partículas se encontraba por debajo de las 80 μm , disminuyendo hasta las 20 μm cuando se alcanza el estado estacionario.

c. Contenido en oxígeno del polvo

La Figura 4.40 muestra la variación del contenido en oxígeno del polvo que compone la aleación con el tiempo de molienda. En la representación se puede ver que durante toda la molienda el contenido en oxígeno del polvo se va incrementando, aunque la tasa de crecimiento depende directamente de la etapa en la que se encuentre el proceso. El incremento en la cantidad de oxígeno se debe a que durante la molienda se van creando nuevas superficies que rápidamente reaccionan con el oxígeno existente a nivel de trazas en la atmósfera protectora de argón (99.9% de pureza). A medida que aumenta el tiempo de molienda, el polvo se encuentra en un estado más reactivo y, al entrar en contacto con la atmósfera tiende a oxidarse con mucha más facilidad.

Durante las dos primeras etapas la pendiente de crecimiento es suave; sin embargo, entre las 11 y las 14 horas de molienda este crecimiento es más intenso. A partir de las 14 horas y hasta el final del proceso, el crecimiento del contenido en oxígeno no es tan intenso, los valores se mantienen sin grandes variaciones hasta alcanzar el estado estacionario, a partir de las 30 horas.

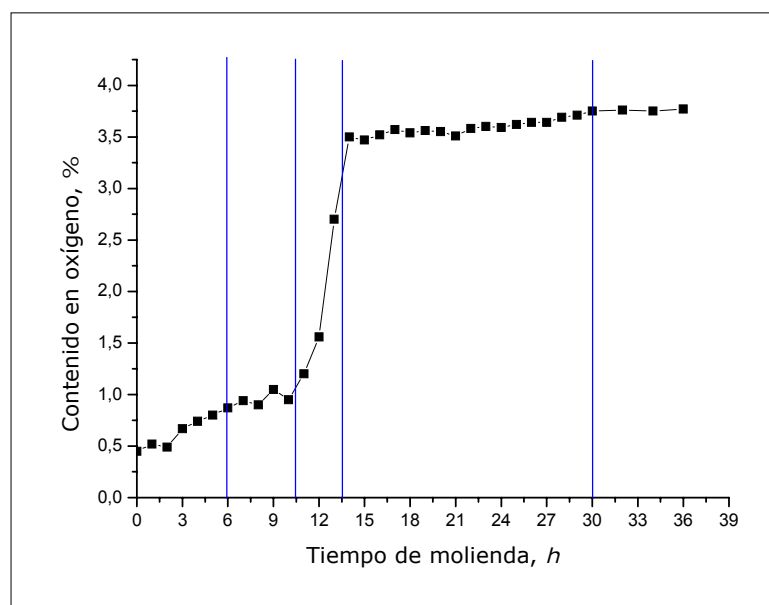


Figura 4.40. Evolución del contenido en oxígeno de las partículas de la aleación Alুমix 123 con el tiempo de molienda.

d. Difracción de Rayos X

Como se ha expuesto en el capítulo 3, la molienda de alta energía modifica aspectos externos del polvo, entendiéndose por aspectos externos la morfología y el tamaño de las partículas que componen la aleación. Sin embargo, la aleación mecánica modifica otras características y propiedades del polvo.

Para evaluar estas modificaciones se han empleado técnicas como la difracción de rayos X. Como se ha expuesto en el procedimiento experimental, la aplicación de métodos como el de Williamson-Hall ³⁴ a los datos extraídos de los difractogramas, permite analizar como varía el tamaño del dominio cristalino y el nivel de deformaciones introducidas en la red por las colisiones con los cuerpos molidores. La colisión con las bolas modifica la estructura cristalina del material como consecuencia de la acumulación de defectos estructurales como vacantes y dislocaciones, así como mediante la formación de nuevos dominios cristalinos. La red se va deformando, se va refinando el tamaño de los dominios cristalinos y procesos como los de soldadura favorecen el contacto de granos con distintas orientaciones^{23-27,31,35-37}.

La aplicación de técnicas de difracción de rayos X permite por ello analizar la influencia de la molienda a través de la evolución de los picos de difracción del

polvo, de manera que se puede estudiar como el sistema va disminuyendo su grado de cristalinidad a medida que avanza el tiempo de molienda.

En la Figura 4.41 se puede observar que los picos de difracción para un mismo plano van disminuyendo en intensidad a medida que el tiempo de molienda es mayor.

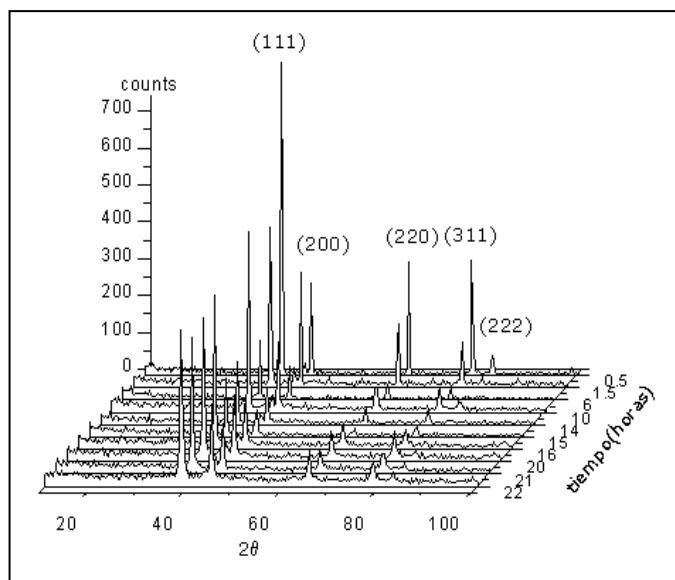


Figura 4.41. Variación de los picos de difracción más intensos de la aleación Aluminix 123 con el tiempo de molienda.

Esto se debe a que el material va perdiendo cristalinidad a medida que aumenta el tiempo de molienda, lo que se traduce en que la intensidad de los picos sea menor ^{23-27,31,35-37}.

Por otro lado, la pérdida del orden o cristalinidad del material también se manifiesta en un ensanchamiento de los picos de difracción. Los picos que inicialmente eran alargados y estrechos pasan, a medida que el tiempo de molienda va avanzando, a ser más anchos y menos intensos debido a la disminución del tamaño de dominio cristalino y al aumento de las tensiones introducidas en la red cristalina ^{24,31} (Fig. 4.42).

El aumento en la tensión de la red es una consecuencia del aumento de la distorsión y nivel de defectos ³⁸ que crean las continuas colisiones con las bolas y con las paredes del molino durante la molienda.

Este estudio es de gran importancia ya que las colisiones del polvo con las bolas y con las espas y paredes del molino, modifican la energía interna del polvo. La cantidad de tensiones y deformaciones introducidas originan un polvo mucho más activado, lo que favorece fenómenos como la difusión de los distintos

componentes en estado sólido, factores que afectan directamente a la sinterabilidad del polvo.

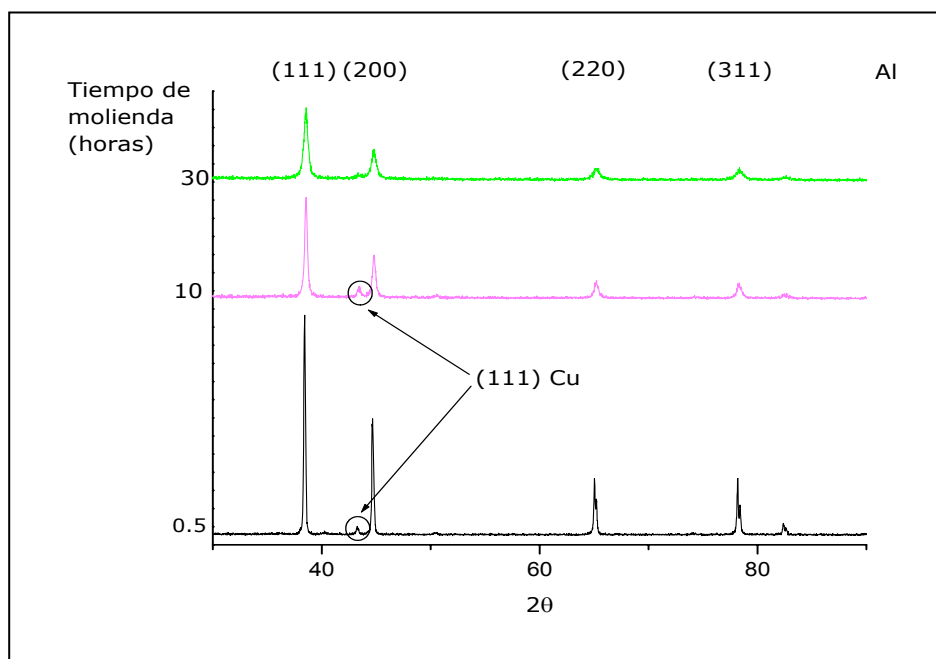


Figura 4.42. Variación de la intensidad y de la anchura de los picos de difracción de la aleación Alumix 123 con el tiempo de molienda.

Para la determinación del grado de modificación del tamaño de dominio cristalino, así como las tensiones de la red con el tiempo de molienda se aplicó, tal y como se ha explicado en el capítulo 3, el método de Williamson-Hall³⁴. Los resultados que se obtuvieron son los que se muestran en la Figura 4.43.

La evolución de las curvas permite concluir que la molienda tiene una fuerte influencia en la modificación de la red o de la estructura cristalina. A medida que aumenta el tiempo de molienda los valores del tamaño de dominio cristalino disminuyen, mientras que las microdeformaciones aumentan.

La disminución del tamaño de dominio cristalino está relacionada con la deformación plástica, que a su vez está directamente relacionada con la pérdida del orden de corto alcance y la creación de nuevos defectos puntuales y dislocaciones^{22,24,31,35}. Es importante destacar la fuerte caída de los valores del tamaño de dominio cristalino entre las 6 y las 11 horas de molienda.

En este periodo, el proceso de molienda se encuentra en la etapa de soldadura, y la disminución del tamaño de dominio cristalino podría deberse a la continua unión entre partículas aplanadas con diferente orientación, lo que hace

decrecer el orden del sistema. Los fenómenos de soldadura-fractura-soldadura aleatoria, favorecen la disminución del tamaño de grano o afino ^{24,25,31,36}.

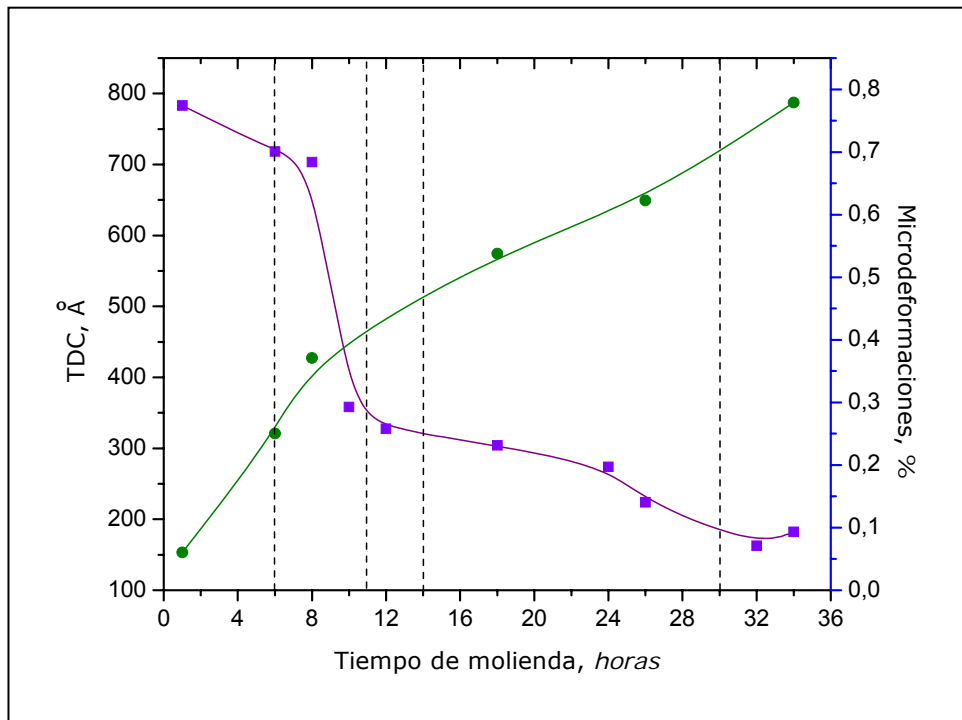


Figura 4.43. Evolución del tamaño de dominio cristalino y de las microdeformaciones con el tiempo de molienda para la aleación Aluminix 123.

Por otro lado, el aumento de las microdeformaciones, está asociado al crecimiento de las tensiones que se originan con la creación de nuevos defectos, principalmente vacantes y dislocaciones. Estas nuevas dislocaciones se originan normalmente durante los procesos de deformación ^{22,24,27,31,38} que tienen lugar durante la aleación mecánica del material y, como se aprecia en la Figura 4.43, crecen durante el tiempo que dura el proceso de molienda.

El crecimiento en las microdeformaciones también tiene otro origen. Durante el proceso de aleación mecánica se está produciendo principalmente la difusión del cobre, elemento aleante mayoritario, en el aluminio. La solución sólida de carácter sustitucional del cobre en aluminio da lugar a una distorsión en la red.. Esta distorsión de la red contribuye al incremento de las microdeformaciones.

Finalmente, ciertos autores ^{30,39} sostienen que las deformaciones causadas por la colisión de las bolas con las partículas de polvo no son aleatorias, sino que se producen según determinadas direcciones para el caso de metales cúbicos centrados en el cuerpo, es decir, que se deforman preferentemente a lo largo unas

direcciones y planos concretos. Para comprobar lo que ocurre en el caso del aluminio, un metal cúbico centrado en las caras, en la Figura 4.44 se ha representado el cociente de las intensidades de los dos picos de difracción más intensos, los correspondientes a los planos de difracción (1 1 1) y (2 0 0) respectivamente, con respecto al tiempo de molienda.

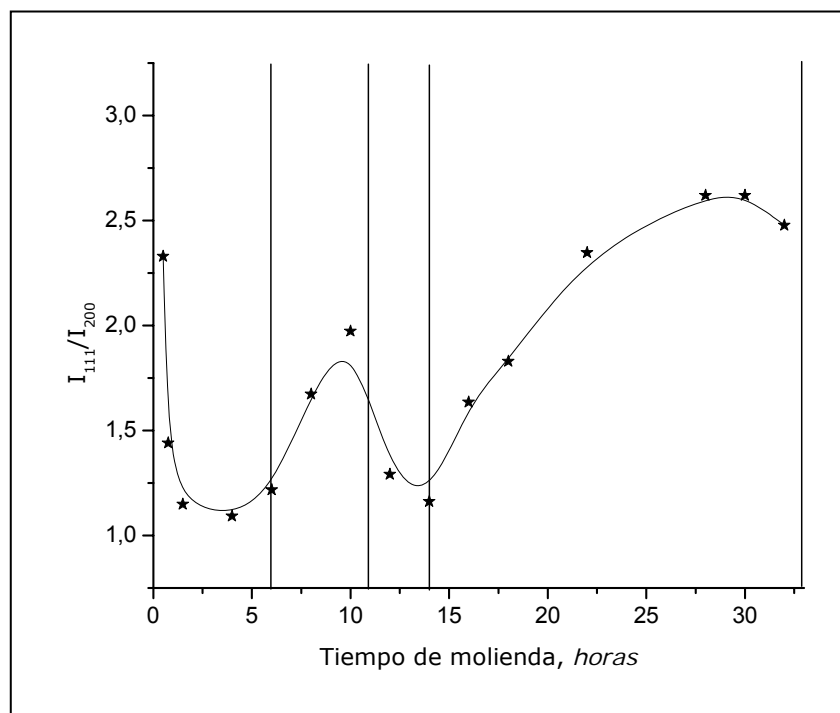


Figura 4.44. Relación de las intensidades de los dos picos principales de la aleación Alুমix 123 con el tiempo de molienda.

El primer resultado importante que conviene destacar es que la curva que se representa en la Figura 4.44 muestra la misma tendencia que la curva obtenida para la densidad aparente (Fig. 4.28). En ella se pueden distinguir distintas pendientes dependiendo de la etapa en la que se encuentre el proceso de molienda.

Como se ha indicado ya anteriormente, la primera etapa, que tiene lugar hasta las 6 horas de molienda, se caracteriza por la deformación plástica de las partículas al colisionar con las bolas y se relaciona con una caída brusca en la densidad aparente y con un aumento de las fracciones de polvo de mayor tamaño. En el caso de la relación de intensidades, también se observa una caída en los valores, lo que revela, teniendo en cuenta que los valores de las intensidades decrecen en todo momento con el tiempo de molienda, que las partículas se

deforman de manera preferente en la dirección del plano (1 1 1), o mucho más que en la dirección del plano (2 0 0).

La segunda etapa del proceso de molienda de esta aleación (entre las 6 y 11 horas) se caracteriza porque comienzan a tener lugar los procesos de soldadura que originaban partículas de morfología tipo sándwich. En este caso, la densidad aparente aumentaba, al igual que ocurre en el caso del cociente de ambas intensidades. Que el cociente de intensidades aumente significa que los valores de las intensidades de los picos correspondientes al plano de difracción (1 1 1) siguen disminuyendo pero de una manera menos marcada que en la etapa anterior. La causa se puede encontrar en que en esta etapa, aunque siguen teniendo lugar los procesos de deformación, el proceso que predomina es el de soldadura de las láminas formadas anteriormente.

La tercera etapa del proceso, que tiene lugar entre las 11 y las 14 horas de molienda, es una etapa en la que tienen lugar de nuevo los procesos de deformación plástica de las partículas de polvo. En este caso, la curva de densidad aparente volvía a experimentar una caída. En la curva en la que se representa el cociente de intensidades también se puede observar una caída en los valores, lo cual se puede interpretar como una mayor disminución de las intensidades en la dirección del plano (1 1 1) con respecto a la caída de los valores de las intensidades en la dirección del plano (2 0 0). Este comportamiento se puede asociar a que en esta etapa los procesos que predominan son los de deformación como se ha citado anteriormente, lo cual podría confirmar que dicha deformación se produce igualmente según determinadas direcciones preferenciales en el aluminio (FCC).

La cuarta etapa, en la que se engloban los procesos de soldadura, fractura y soldadura aleatoria (14 hasta 30 horas), se caracterizaba por un aumento de la densidad aparente debido a la modificación de las partículas y a la aparición de una nueva variedad de tamaños que mejora el empaquetamiento. En el caso del cociente de intensidades, se puede observar la misma tendencia, es decir, un crecimiento de la curva. La disminución de la pendiente de la curva de intensidades podría relacionarse como ya se ha visto, con el hecho de que los procesos de soldadura/fractura eran los predominantes, y por lo tanto, el que la pendiente en esta etapa aumente, puede confirmar que la deformación, aunque presente, no es el fenómeno mayoritario en este momento.

Por último, a partir de las 30 horas de molienda se alcanzan los valores de equilibrio y el cociente de intensidades, al igual que los valores de la densidad

aparente, tienden a mantenerse constantes aunque en este caso disminuye levemente. La diferencia en este comportamiento estriba en que, una vez alcanzado el equilibrio no se produce una modificación importante en la morfología del polvo que sigue siendo equiaxial mientras que el tamaño puede ir disminuyendo levemente. La modificación más importante al aumentar el tiempo de molienda, una vez alcanzadas las 30 horas, se encuentra en que toda la energía de molienda se invertiría en una modificación microestructural del polvo, en el incremento de tensiones y afino microestructural, provocando una caída del cociente de intensidades.

e. Análisis microestructural del polvo

Para finalizar con la caracterización del polvo obtenido por el proceso de molienda de alta energía, se ha analizado la evolución morfológica del polvo. En puntos anteriores se han mostrado micrografías tanto de la morfología como de su sección. En este apartado se van a comentar con un poco más de detalle.

Para la primera etapa (0 horas a 6 horas), la micrografía seleccionada en la Figura 4.45 (a) y (b) corresponde con un tiempo de molienda de 4 horas. La principal característica de esta etapa es la deformación plástica de las partículas. Como se puede observar, las partículas presentan morfología laminar, aplanadas como consecuencia de las colisiones entre las bolas y con las paredes del molino. Esta morfología aplanada es mucho más evidente en la Figura 4.45 (b) en la que se muestra la sección.

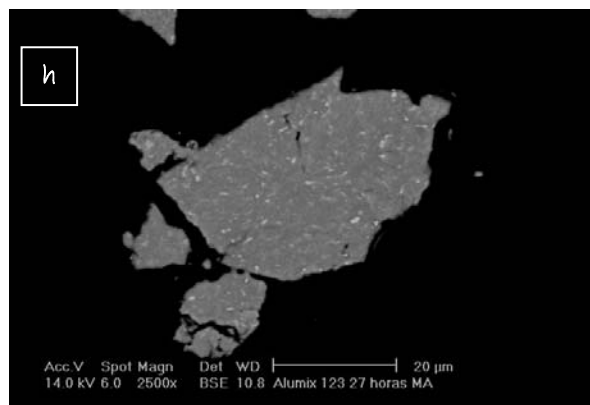
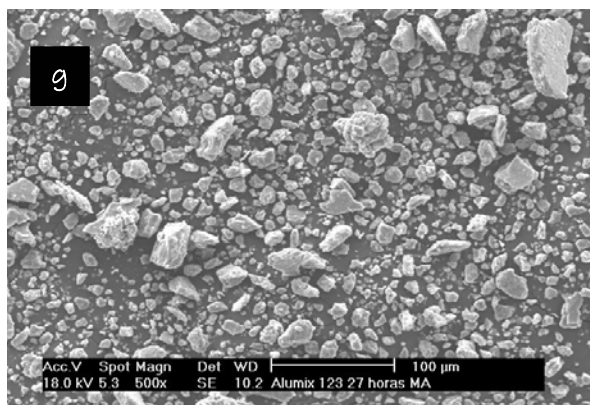
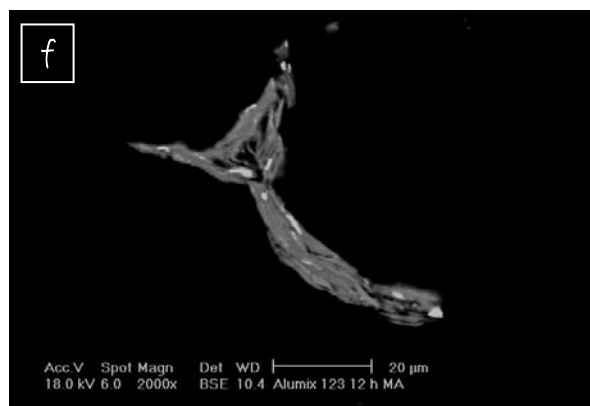
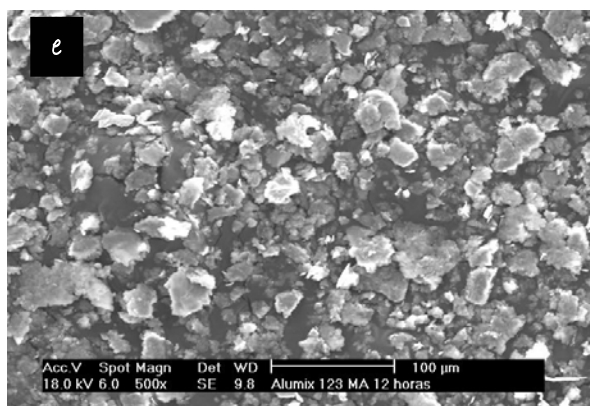
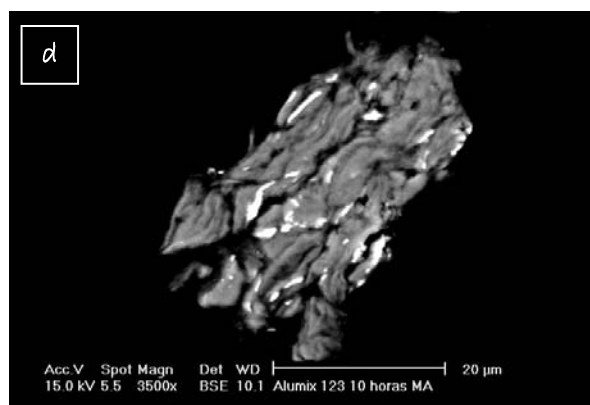
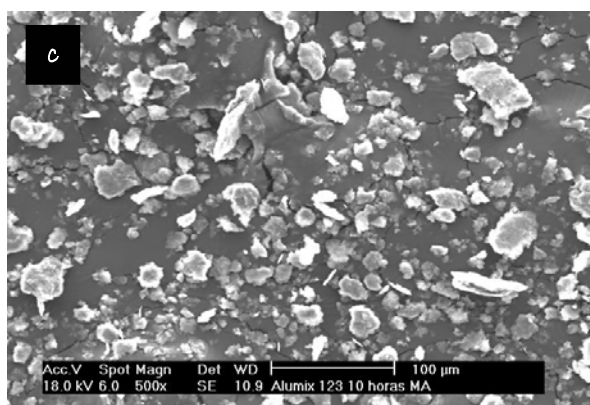
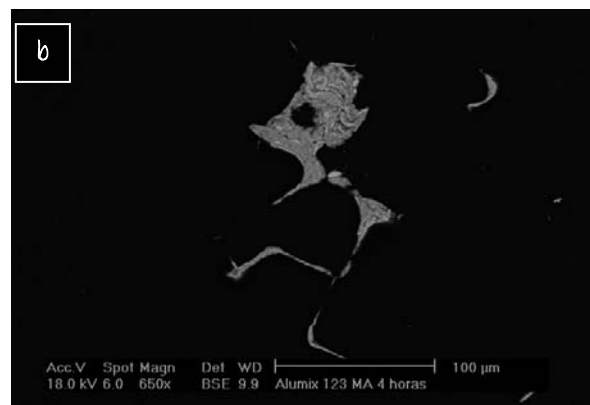
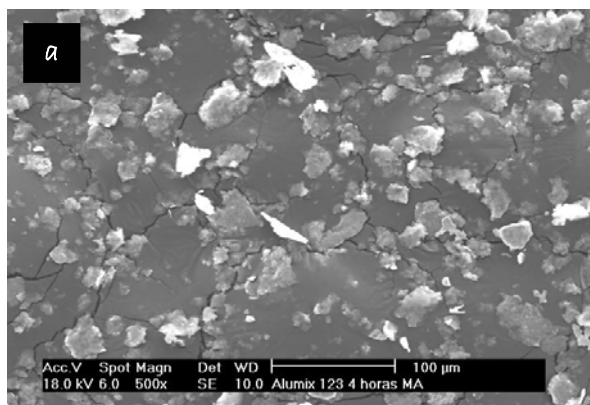
En el caso de la segunda etapa (6 horas hasta 11 horas), la micrografía seleccionada (Fig. 4.45 c y d) corresponde a un polvo que se ha molido durante 10 horas. La segunda etapa del proceso de molienda estaba caracterizada por los procesos de soldadura, aunque los procesos de deformación plástica estaban presentes de manera minoritaria. Como consecuencia, la microestructura del polvo varía con respecto a la etapa anterior. Se siguen observando partículas de morfología laminar (Fig. 4.45 c), y se pueden apreciar las láminas de cobre en color blanco y las de aluminio en gris gracias a la identificación por BSE. Lo que predomina sin embargo en esta etapa son estructuras laminares tipo sándwich debido a la unión de varias láminas de partículas planas. La estructura tipo sándwich queda reflejada en la Figura 4.45 (d), en la que se puede ver que una partícula esta formada por varias láminas de partículas de menor tamaño.

Para el análisis en la tercera etapa (11 horas hasta 14), se ha seleccionado

una micrografía del polvo tras su molienda durante 12 horas (Fig. 4.45 e y f). Teniendo en cuenta todos los datos derivados del proceso de molienda, se concluyó que esta etapa difería de la correspondiente al proceso clásico, en que se caracteriza por un nuevo predominio de la deformación plástica. A diferencia de la etapa 1 se trata de láminas compuestas a su vez por varias partículas de polvo previamente deformadas. Son las estructuras tipo sándwich las deformadas en este caso, como se puede apreciar claramente en la Figura 4.45 (f).

Para la cuarta etapa (14 horas hasta 30 horas), la morfología y la sección del polvo corresponden a uno de 22 horas. Los procesos de soldadura, fractura y soldadura aleatoria son los principales, dando lugar a partículas equiaxiales en las que es cada vez más difícil identificar las partículas elementales de partida. Este estadio se puede apreciar en las Figuras 4.45 (g) y (h), en las que se pueden observar partículas de varias morfologías. Las partículas que presentan un tamaño menor son de una morfología más equiaxial, mientras que las de mayor tamaño aún aparecen debido a que los procesos de deformación plástica y soldadura aún están presentes. Observando la sección de una partícula (Fig. 4.45 h), se puede comprobar como es difícil identificar las partículas originarias que la componen y cabe destacar la elevada homogeneidad en la distribución del cobre.

Finalmente, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede considerar que en la última etapa (a partir de 30 horas) se alcanza el estado estacionario. La morfología de la partícula es equiaxial y está formada por muchas partículas que son imposibles de identificar como consecuencia de las continuas fracturas y soldaduras aleatorias (Fig. 4.45 i, j).



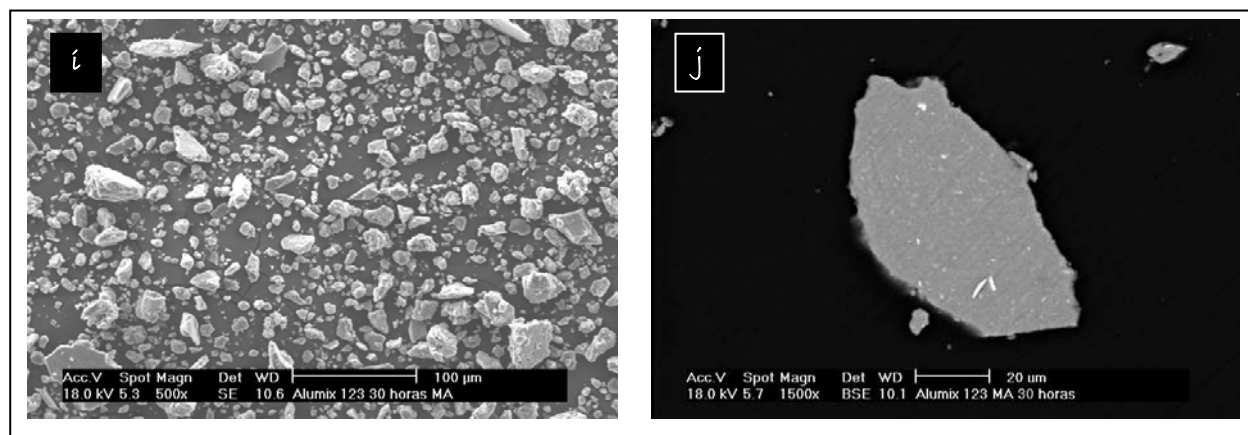


Figura 4.45. Morfología y sección del polvo de la aleación *M* (Alumix 123), tras: (a) y (b) 4 horas de molienda, (c) y (d) 10 horas de molienda, (e) y (f) 12 horas de molienda, (g) y (h) 27 horas de molienda, e (i) y (j) 30 horas de molienda

4.4. Consolidación de la aleación obtenida vía aleación mecánica

a. Presión de compactación 300 MPa

En la Figura 4.46 se muestran los valores de densidad en verde y del sinterizado de la aleación cuyo polvo se ha obtenido vía molienda de alta energía (MA), comparados con los valores de ambas aleaciones base mezcla (M) y prealeada (P) respectivamente.

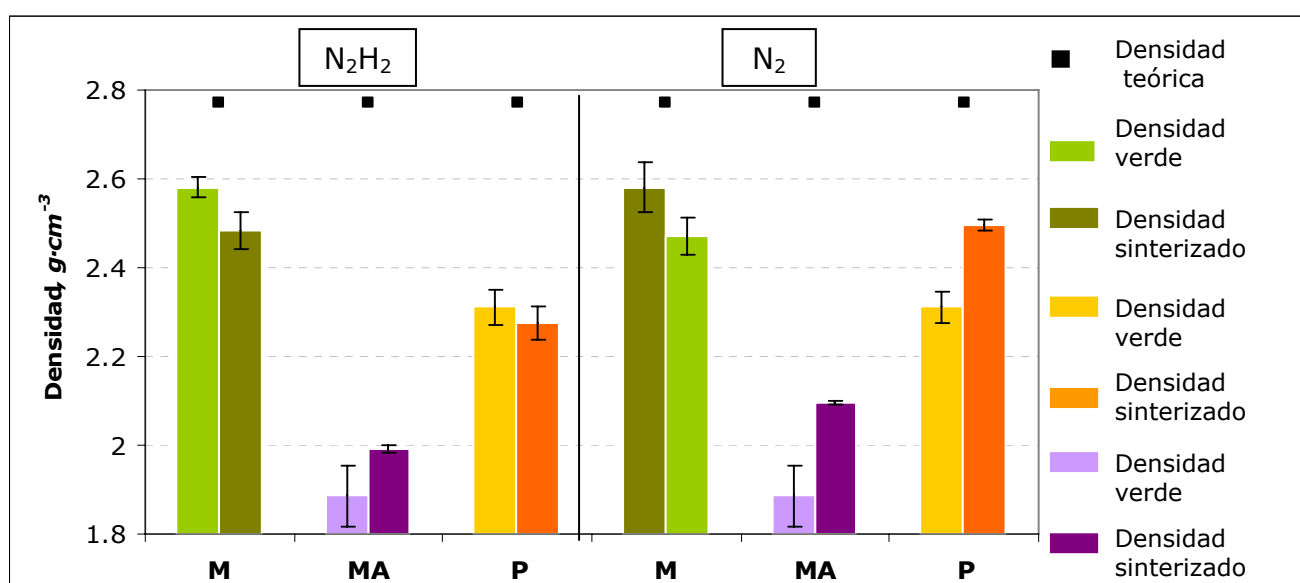


Figura 4.46. Densidad en verde y densidad del sinterizado de las aleaciones Alumix 123 (M), Alumix 123 MA (MA) y AA2014 (P), compactadas a 300 MPa y sinterizadas a 590°C en N_2H_2 y N_2 .

Comenzando por el valor de densidad en verde se comprueba que tras la compactación, el polvo obtenido mediante aleación mecánica presenta un menor valor comparado con la aleación base mezcla o prealeada. Este valor tan bajo de densidad en verde se debe lógicamente al proceso de molienda puesto que, tras 30 horas, el polvo se encuentra muy endurecido y se no deforma con facilidad durante la etapa de compactación.

Esta fuerte caída de la densidad en verde se refleja también en los valores de densidad relativa, que pasan del 93% de la aleación base mezcla (M) o el 83% de la aleación base prealeada (P) al 68% de la aleación MA.

Por otro lado, en lo referente a la densidad del sinterizado, la aleación MA presenta también unos valores mucho menores que las aleaciones base. Esto se debe al bajo valor de densidad en verde de partida, ya que, por mucho que

densifique el material, será difícil que alcance los valores que presentan las aleaciones base.

A diferencia de las aleaciones base, los valores de densidad del sinterizado de la aleación MA son mayores que los valores de densidad en verde independientemente, de la atmósfera de trabajo. Esto podría deberse a que las partículas de la aleación MA se encuentran muy deformadas ^{21-26,37}, poseen una mayor superficie específica, y consecuentemente, una mayor energía libre superficial. Por tanto, la fuerza motriz de la sinterización, que es la reducción de la energía libre del sistema, se ve muy favorecida. Este comportamiento se verá más claramente reflejado en los valores de densificación.

Otro aspecto que se muestra en la Figura 4.46 es el beneficio en la densidad del sinterizado que supone el empleo de N₂ como atmósfera de sinterización frente al empleo de una mezcla de gases.

A modo de resumen, en la Tabla 4.11 se muestran los valores de densidad relativa tanto en verde como del sinterizado de las aleaciones.

Tabla 4.11. Densidad relativa de las aleaciones Alumix 123, Alumix 123 MA y AA2014, compactadas a 300 MPa y sinterizadas a 590°C en N₂H₂ y N₂.

Aleación		Densidad relativa, %		
		Verde	Sinterizado	
			N ₂ H ₂	N ₂
Alumix 123	M	93.1 ± 1.5	89.7 ± 1.0	89.2 ± 0.5
Alumix 123 MA	MA	68.1 ± 1.4	71.9 ± 0.5	75.7 ± 0.3
AA2014	P	83.4 ± 1.3	82.1 ± 1.6	90.1 ± 0.4

En la Figura 4.47 se puede ver el diferente comportamiento de dichas aleaciones con respecto al parámetro de densificación. La gráfica revela que la aleación MA siempre presenta valores de densificación positivos, sin depender para ello de la atmósfera de trabajo. En lo que si influye la atmósfera es en el valor de densificación que se alcanza que, al igual que ocurre con la densidad, es mayor cuando se trabaja en N₂.

Son varias las razones que explicarían por qué la aleación MA presenta estos valores. Por un lado hay que tener en cuenta que el proceso de densificación se ve muy favorecido cuando se trata de aleaciones que, una vez compactadas, presentan baja densidad en verde. Junto con la mayor energía libre superficial presente en el sistema, la menor densidad en verde propicia que, una vez formada

la fase líquida, esta difunda con más facilidad entre las partículas que forman el compacto y que, por tanto, mejore la distribución del líquido, favoreciendo así el avance de la sinterización⁴⁰.

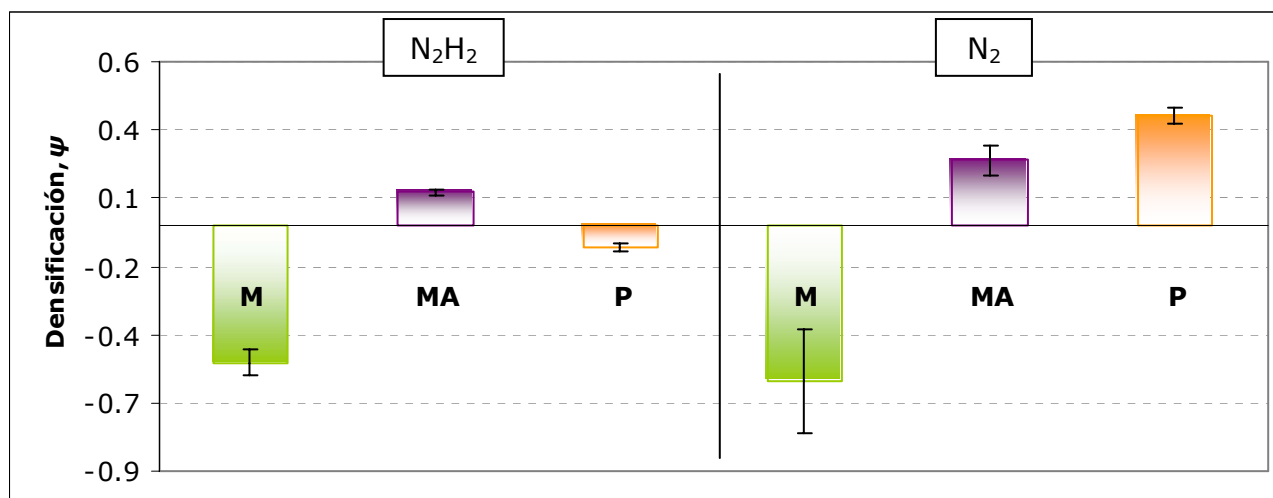


Figura 4.47. Densificación de las aleaciones Alumix 123 (M), Alumix 123 MA (MA) y AA2014 (P), compactadas a 300 MPa y sinterizadas a 590°C en N_2H_2 y N_2 .

Por otro lado, en este comportamiento también podrían influir las características específicas del polvo de partida. Tras el proceso de molienda, y como se mostró en el punto anterior, las características del polvo no son las mismas que presenta el polvo de la aleación base mezcla (M). Una de las diferencias es el tamaño de partícula. En la Figura 4.48 se puede comprobar que la aleación mezcla presenta el mayor tamaño partícula; la aleación prealeada muestra un tamaño intermedio y las partículas de la aleación MA son las que tienen el menor tamaño medio. Savitskii, Esper, Neubing y Ullrich^{41,42,43,44} destacan en sus trabajos el importante papel que juega el tamaño de partícula durante la sinterización del aluminio, y cómo influye en la expansión del compacto. Estos autores coinciden en que cuanto mayor es el tamaño de partícula, mayor es la expansión inicial del compacto y menor es la contracción que experimenta el sistema tras pasar por el punto de máxima expansión.

En el caso de la aleación mezcla, la expansión inicial antes citada está principalmente causada por la difusión del cobre en las partículas de aluminio. La difusión del cobre dentro de estas crea una saturación en la zona de difusión, por lo que aparece una fase líquida a lo largo de las uniones de grano dentro de las partículas de aluminio. Cuando estas partículas son grandes, la penetración del cobre no tiene lugar de manera homogénea por toda su superficie. Como

consecuencia, dentro de una misma partícula unas zonas experimentan una expansión mayor que otras.

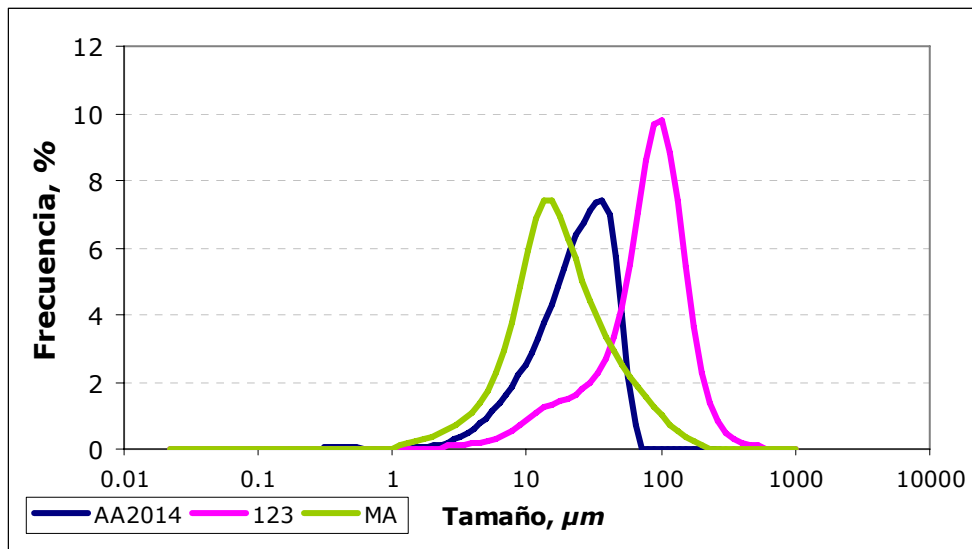


Figura 4.48. Distribuciones granulométricas de las aleaciones Alumix 123, AA2014 y Alumix 123 MA.

Por lo tanto, la partícula experimenta un cambio de forma muy heterogéneo y, además, surgen en su interior gradientes de tensiones. Los cambios de forma y las tensiones de difusión provocan lo que Savitskii⁴¹ denomina un “reordenamiento negativo” de las partículas, que se manifiesta como una expansión adicional del compacto, es decir, una expansión que se suma a la que provocaría de por sí la penetración homogénea del cobre.

Si las partículas de aluminio son pequeñas, como ocurre en el caso de la aleación MA, la homogeneización es muy rápida por lo que crecen de tamaño pero manteniendo la forma. La menor expansión de los compactos formados por polvo de tamaño menor se puede deber, además de a una mayor fuerza motriz, a un mayor grado de disolución durante el proceso de formación del líquido⁴¹. Se crean así mayores espacios para una mejor acomodación por ordenamiento de las partículas restantes.

Según lo expuesto, el menor tamaño de partícula de la aleación MA implicaría un menor grado de expansión inicial del compacto y, por tanto, un mayor grado de contracción comparada con la aleación base mezcla, tal y como se comprueba en los valores de densificación (Fig. 4.47).

Para profundizar en este aspecto y comprobar las posibles diferencias en cuanto al grado de expansión que sufre la aleación mezcla y la aleación MA, se realizó un análisis dilatométrico de ambas aleaciones. Las dilatometrías se

realizaron como ha sido descrito en el capítulo 3 de forma que se reprodujeran las condiciones de sinterización. Los resultados obtenidos son los que se muestran en la Figura 4.49.

En ellas se observa como el comportamiento de la aleación base mezcla es completamente diferente al que presenta la aleación MA. En concreto, la aleación mezcla presenta tres zonas de comportamiento diferente que se corresponden con zonas de distinta pendiente.

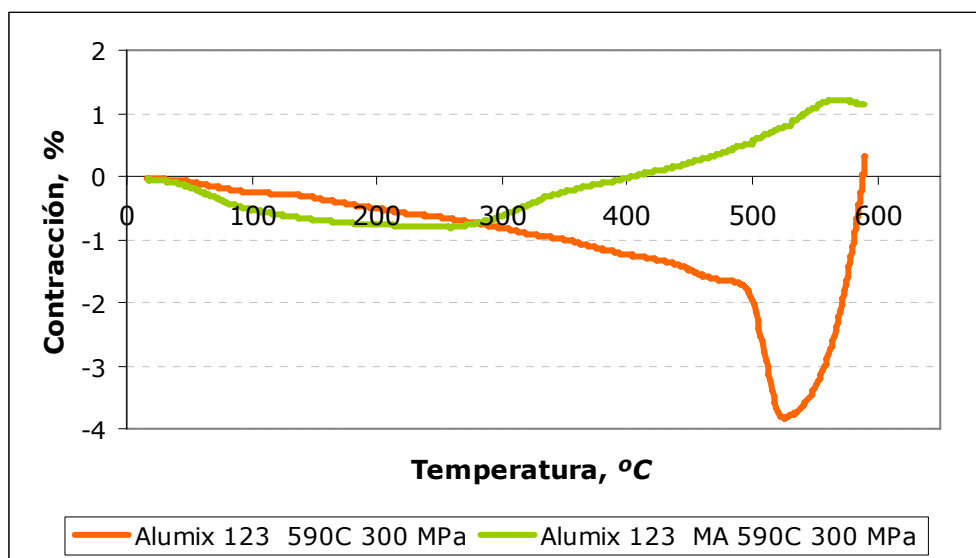


Figura 4.49. Dilatometrías de la aleación Alumix 123 y Alumix 123 MA.

Estas zonas aparecen diferenciadas en detalle en la Figura 4.50.

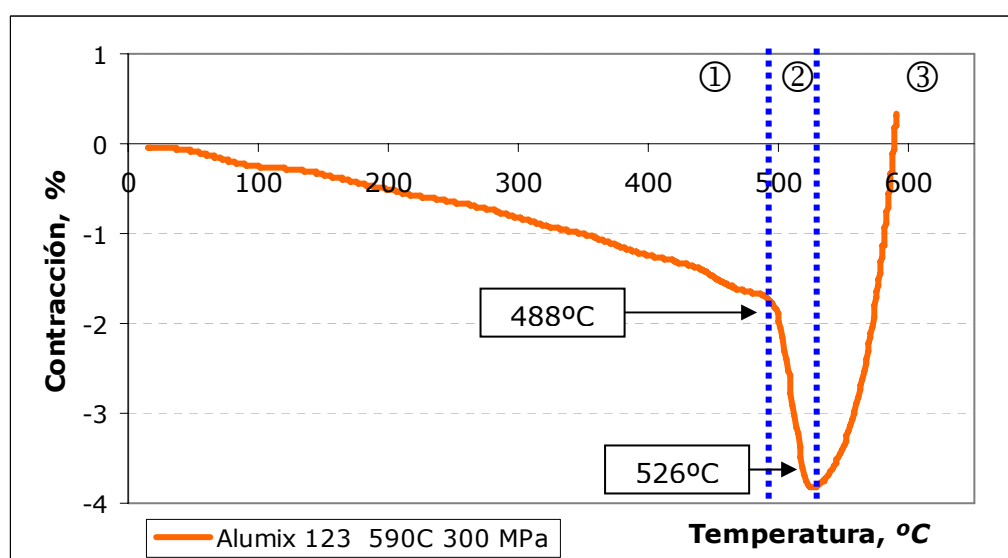


Figura 4.50. Etapas que se pueden distinguir en la dilatometría de la aleación Alumix 123.

La primera zona, donde la pendiente es negativa, se corresponde con la expansión inicial del compacto a medida que aumenta la temperatura de sinterización. Es el momento en el que se está produciendo la interdifusión entre las partículas de cobre y aluminio, dando lugar a distintos intermetálicos ricos en cobre, como la fase θ (Al_2Cu), η_2 y γ_2 ⁴⁵.

Esta expansión del compacto sufre un cambio brusco de pendiente a partir de los 488°C. Se puede ver como la aleación expande mucho más a medida que aumenta la temperatura. La causa de esta fuerte expansión es la aparición de la primera fase líquida, que tiene lugar en la intercara Al/fase θ . Una vez que surge este primer líquido, como se muestra en la Figura 4.50, la reacción se ve acelerada con el aumento de la temperatura.

Debido a que el líquido eutéctico se va disolviendo en la matriz de aluminio a medida que se va incrementando la temperatura, se produce un incremento del volumen encerrado por la "cáscara" de óxido, lo que provoca su fragmentación adicional, permitiendo la salida del líquido por varios puntos. Así, el líquido puede expandirse por el compacto entre las partículas.

Al final de la etapa dos (2) de la curva dilatométrica, el cobre está más homogéneamente distribuido. La mayoría de las partículas de aluminio están rodeadas del líquido rico en cobre y se ha producido una apreciable difusión del cobre dentro de muchas partículas de aluminio. Esta segunda etapa de expansión viene seguida, a medida que se sigue aumentando la temperatura, de una rápida contracción (etapa 3). En la tercera etapa el cobre está distribuido de manera uniforme, la fase líquida ha sido consumida por la difusión del cobre dentro del aluminio y la formación de la solución sólida. Los gradientes de concentración han disminuido mediante los procesos de difusión, que son controlados fundamentalmente por el tiempo y la temperatura.

Las posibles razones para la contracción de la aleación mezcla son, por un lado, el aumento de la disolución del líquido en el aluminio, lo que hace posible el acercamiento de las partículas y, por otro, el mecanismo normal de solución-reprecipitación de la sinterización con fase líquida.

Sin embargo, el comportamiento de la aleación MA durante el proceso de sinterización es muy distinto, tal y como se aprecia en la dilatometría de la Figura 4.51. En el caso de esta aleación, son dos las zonas que pueden ser claramente identificadas. La primera de ellas es una zona donde la pendiente es negativa, que revela que el compacto está expandiendo. Esta expansión es mucho menor que la

que experimenta la aleación mezcla al tratarse de polvos con características diferentes.

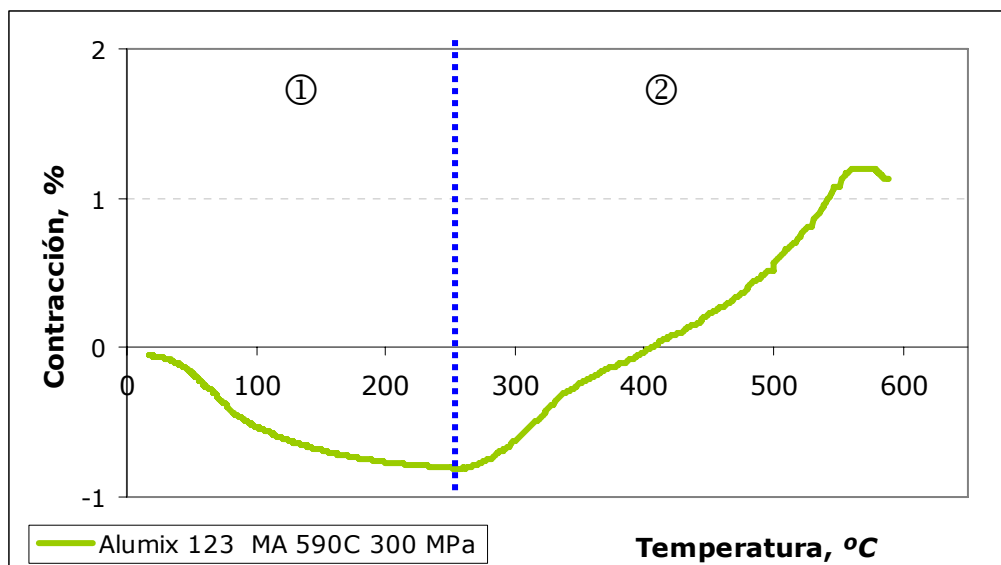


Figura 4.51. Etapas que se pueden distinguir en la dilatación de la aleación Alumix 123 MA.

Después de la molienda, la aleación ya no está constituida por una mezcla de polvos elementales, sino que cada partícula presentaría la composición porcentual de la aleación de partida^{29,30}. En concreto, el cobre ya no se encontraría en la aleación como partículas elementales independientes sino que, tras la molienda, estaría en solución sólida en el aluminio debido a que durante la molienda los procesos de difusión se ven muy favorecidos²⁵.

Para comprender como influye la aleación mecánica en los fenómenos de difusión, hay que considerar los mecanismos mediante los cuales los átomos difunden a través de un sólido. Los átomos sustitucionales normalmente difunden por un mecanismo de vacantes, mientras los átomos intersticiales, pequeños, migran a través de los huecos que dejan los átomos de mayor tamaño de la red solvente. La energía necesaria para que un átomo sustitucional cambie de posición es la suma de la energía necesaria para que se forme la vacante y la energía para mover la vacante del átomo. Debido a la formación de un elevado número de defectos durante el proceso de aleación mecánica, la energía de activación necesaria para la difusión se ve fuertemente disminuida. Además, la molienda permite que superficies de composiciones muy distintas, entren en contacto, y las continuas soldaduras y fracturas aumentan las áreas de difusión^{21-26,37,46}.

Por tanto, la aleación mecánica facilita que disminuya la energía de activación disminuyendo las distancias de difusión. Al encontrarse el cobre en la red del aluminio, el compacto no sufre una expansión tan pronunciada y, como consecuencia, el líquido procedente tanto de los compuestos intermetálicos de bajo punto de fusión como el procedente del eutéctico, aparece de manera mucho más homogénea por todo el material con lo que se facilita su difusión entre límites de partícula y límites de grano, viéndose muy favorecido el avance de la sinterización, lo que se refleja en la pendiente positiva de la segunda etapa y en los valores de densificación.

Por tanto, y pese a los bajos valores de densidad obtenidos para la aleación MA, su densificación se ve favorecida tanto por su baja densidad en verde, como por el tamaño de partícula, por el nivel de deformación microestructural y por el hecho de que el cobre se encuentre ya en solución sólida.

A continuación se muestran los valores de la resistencia a flexión y dureza de las aleaciones base (M y P) y MA (Fig. 4.52).

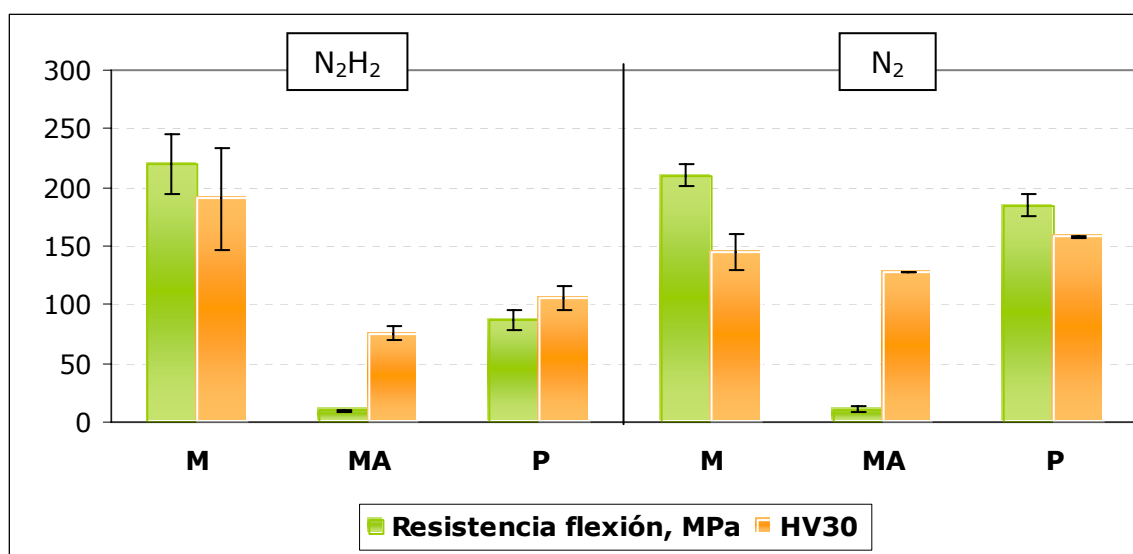


Figura 4.52. Resistencia a flexión y dureza de las aleaciones Aluminix 123 (M), Aluminix 123 MA y AA 2014 compactadas a 300 MPa y sinterizadas en N₂H₂ y N₂.

Los resultados ponen de manifiesto que, al igual que ocurre con los valores de densidad, la resistencia a flexión de la aleación MA es mucho menor comparada con las aleaciones base. Estos valores de resistencia a flexión son coherentes con los bajos valores de densidad del sinterizado que presenta la aleación. En la resistencia a flexión no se aprecia una influencia de la atmósfera de sinterización empleada en la aleación MA.

Sin embargo, en relación a la dureza, se puede ver que para la aleación MA esta propiedad sigue siendo menor, aunque no existe una diferencia tan acusada y, además, se observa una mejora considerable cuando se utiliza N_2 .

Se puede concluir que no se alcanzan buenas propiedades si se parte de polvo obtenido vía aleación mecánica lo que coincide con resultados de otros autores. Cremer y Cordiano⁴⁷ destacan que los principales problemas para compactar polvos de aluminio se deben a su elevado endurecimiento, por precipitación en el caso del polvo prealeado y por acritud en el caso del polvo MA, mientras que Neubing y Jangg⁴³ encuentran el problema en que los polvos prealeados, en concreto, no forman la cantidad adecuada de líquido eutéctico necesaria para romper la capa de óxido, mientras que el problema de la aleación MA está más relacionado con la baja capacidad de deformación.

Lo que si es obvio es que un polvo prealeado, como se pudo ver en el punto 4.1 del presente capítulo, y un polvo obtenido vía aleación mecánica, presentan una compresibilidad menor si se compara con una mezcla de polvos elementales. En este sentido, Ziani y Pelletier^{48,49} coinciden con Cremer y Cordiano en que el origen de estos resultados está, en su baja compresibilidad y, además, en la escasa fragmentación de la capa de óxido producido durante la compactación, lo que complica mucho la obtención de buenas propiedades mecánicas tras la sinterización. La fragmentación de la capa de óxido, una vez comenzado el proceso de sinterización, depende del líquido. En el caso de mezclas elementales, Ziani y Pelletier indican que cuando se genera el líquido, este favorece la dispersión de la capa de alúmina que recubre a las partículas de aluminio, mientras que en los polvos prealeados se eliminan menos los óxidos al generarse la fase líquida en el interior de las partículas, siendo por tanto, más desfavorable.

Para finalizar esta apartado, a continuación se estudia la microestructura y la porosidad de la aleación MA comparada con la aleación base mezcla. En la Figura 4.53, se comprueba que las microestructuras de la aleación base mezcla y de la aleación MA presentan una morfología muy diferente. Las principales diferencias se aprecian en el tamaño de partícula, mucho menores en el caso de la aleación MA; en la porosidad y en las zonas ricas en cobre, que en el caso de aleación mezcla, curiosamente se localizan más homogéneamente distribuidas, tanto en el interior como alrededor de las partículas de polvo iniciales.

Para analizar con más detalle las diferencias en la porosidad, se muestran en la Tabla 4.12 los valores correspondientes a ambas aleaciones y en la Figura 4.54 la distribución de los tamaños de sus poros.

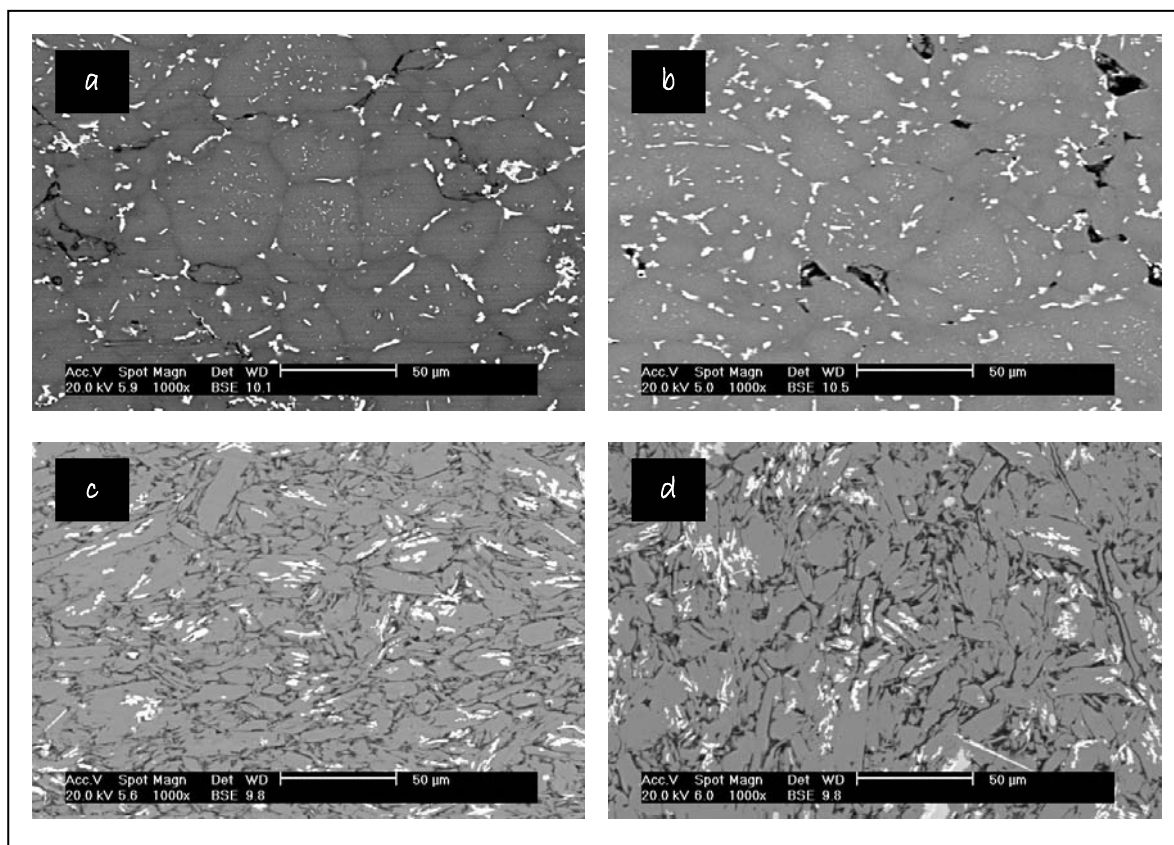


Figura 4.53. Microestructuras de las aleaciones (a) Aluminix 123 (M), (c) Aluminix 123 MA (MA), previamente compactadas a 300 MPa y sinterizadas en N_2H_2 , y (b) y (d) en N_2 .

A partir de estos valores se comprueba que la porosidad de la aleación MA es mucho mayor que la porosidad de la aleación mezcla; de hecho, la porosidad de la aleación MA es aproximadamente el doble. Estos valores de porosidad justifican los bajos valores de resistencia a flexión obtenidos. Por otro lado, conviene destacar que se sigue apreciando una leve mejora cuando se emplea N_2 como atmósfera de sinterización.

Tabla 4.12. Porosidad de las aleaciones Aluminix 123 y Aluminix 123 MA compactadas a 300 MPa.

Aleación		Porosidad, %	
		N_2H_2	N_2
Aluminix 123	M	3.08 ± 0.02	3.22 ± 0.04
Aluminix 123 MA	MA	6.51 ± 0.08	6.34 ± 0.05

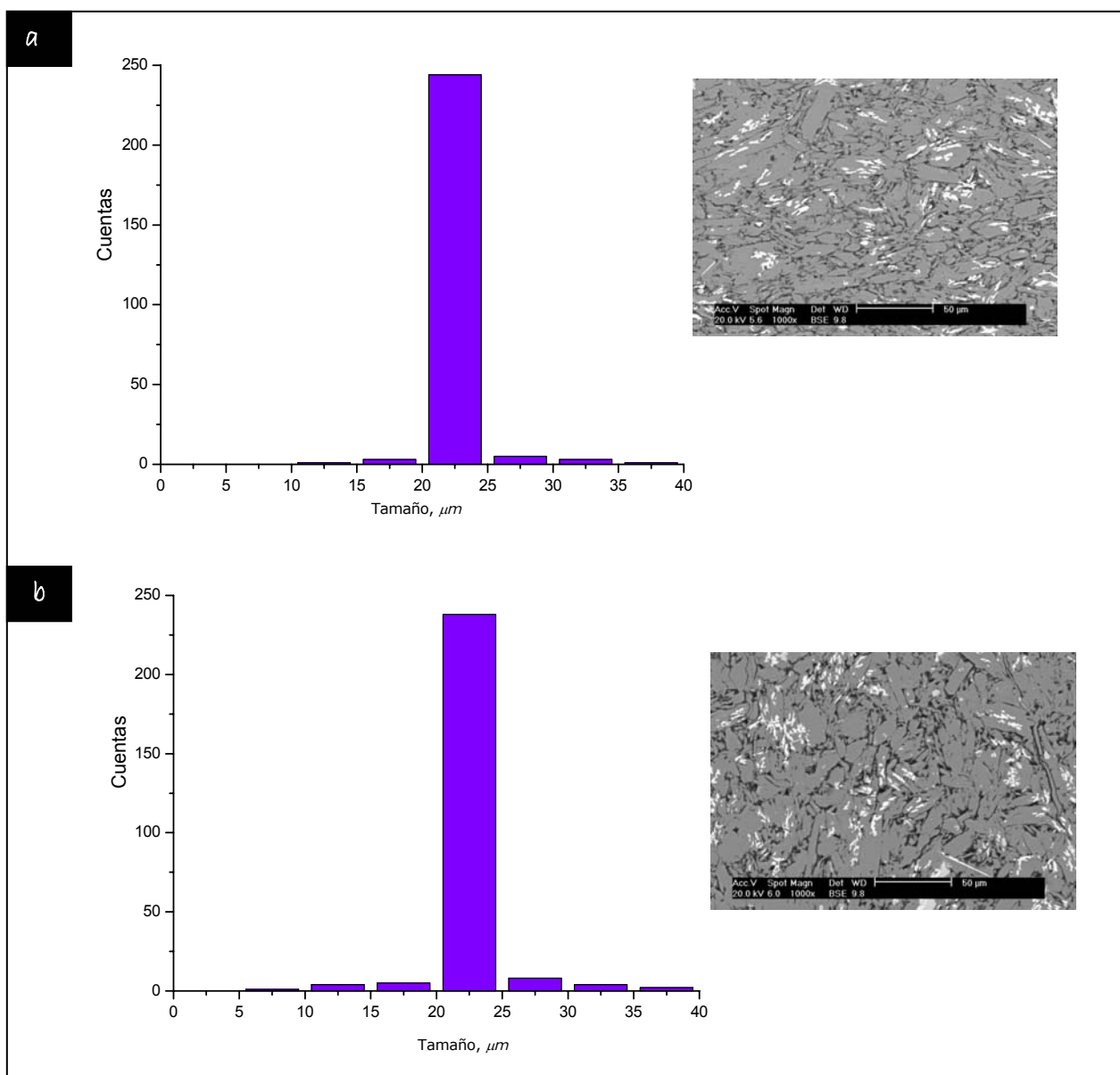


Figura 4.54. Distribución del tamaño de los poros de la aleación AlumiX 123 MA (MA) compactada a 300 MPa y sinterizada en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

En la Figura 4.54 se comprueba que la distribución de la porosidad en ambas atmósferas es muy parecida. Únicamente, cuando se sinteriza en N_2 , la cantidad de poros que presentan un tamaño entre 20 y 25 μm disminuye ligeramente y aparecen cantidades pequeñas de poros de tamaño menor.

Por otro lado, y si se compara con la aleación base mezcla (Fig. 4.6), la aleación MA presenta curvas de distribución diferentes. Para la aleación mezcla, como se vio en apartados anteriores, las curvas son más estrechas, lo que significa que presenta un rango de tamaños menor y además, los tamaños medios de los poros son inferiores.

b. Presión de compactación 700 MPa

Los valores de la Figura 4.55 ponen de manifiesto que, y pese al aumento de la presión de compactación, los valores tanto de densidad en verde como de densidad del sinterizado de la aleación MA continúan siendo muy inferiores comparados con las aleaciones base.

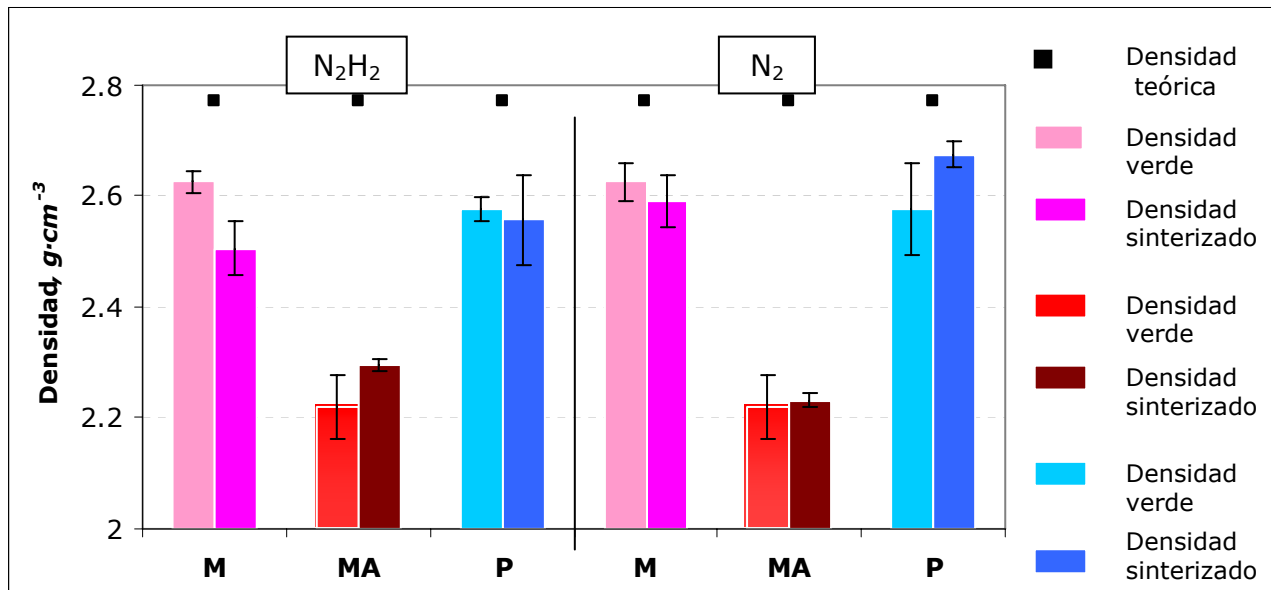


Figura 4.55. Densidad en verde y densidad del sinterizado de las aleaciones Alumix 123 (M), Alumix 123 MA (MA) y AA2014 (P), compactadas a 700 MPa y sinterizadas a 590°C en N₂H₂ y N₂.

Los valores de la Tabla 4.13 reflejan que el aumento de la presión de compactación ha significado un incremento del 12% de la densidad relativa en verde, llegándose al 80%. Este incremento es muy similar al que presenta la aleación base prealeada (~10%). Hay que aclarar que en el caso de la aleación base mezcla, pese a que sólo se aumenta un 1%, el valor de densidad relativa en verde alcanzado es casi del 95%.

Tabla 4.13. Densidad relativa en verde de las aleaciones Alumix 123, Alumix 123 MA y AA2014, compactadas a 700 MPa.

Aleación		Densidad relativa verde, %	
		300 MPa	700 MPa
Alumix 123	M	93.1 ± 1.5	94.8 ± 1.7
Alumix 123 MA	MA	68.1 ± 1.4	80.1 ± 1.2
AA2014	P	83.4 ± 1.3	93.0 ± 1.5

Al igual que ocurría cuando se compactó a menor presión, la poca capacidad de deformación del polvo de la aleación MA dificulta que se alcancen mayores valores de densidad en verde, lo que repercute directamente en el valor de densidad del sinterizado. No obstante, independientemente de la atmósfera, los valores de densidad del sinterizado de la aleación MA superan los valores en verde de partida. Pese al aumento de la presión de compactación, y debido entre otras causas a que la densidad en verde sigue siendo baja como se ha explicado, la densificación del material continúa siendo favorecida.

Con los valores de densidad relativa del sinterizado (Tabla 4.14) se comprueba que, después de la sinterización, las aleaciones base superan el 90% y la aleación MA no alcanza, en ninguno de los casos, el 85% de densidad relativa.

Finalmente, tanto en la Figura 4.55 como en la Tabla 4.14 se observa que la influencia de la atmósfera de sinterizado es diferente, ya que es en N_2H_2 cuando se alcanza un valor de densidad mayor. Este comportamiento es opuesto al de las aleaciones base.

Tabla 4.14. Densidad relativa del sinterizado de las aleaciones Alumix 123, Alumix 123 MA y AA2014, compactadas a 700 MPa.

Aleación		Densidad relativa sinterizado, %			
		N_2H_2		N_2	
		300 MPa	700 MPa	300 MPa	700 MPa
Alumix 123	M	89.7 ± 1.0	90.5 ± 0.4	89.2 ± 0.5	93.5 ± 0.6
Alumix 123 MA	MA	71.9 ± 1.2	82.9 ± 0.5	75.7 ± 0.8	80.6 ± 0.4
AA2014	P	82.1 ± 1.6	91.5 ± 0.8	90.1 ± 0.4	96.5 ± 0.4

En la representación correspondiente a los valores de densificación (Fig. 4.56) se vuelve a comprobar que la aleación MA presenta valores de densificación positivos.

Sin embargo, y debido al aumento de la presión de compactación, estos valores no han experimentado mejora alguna comparado con los obtenidos para 300 MPa (Fig. 4.47), es más, el valor correspondiente a la sinterización en N_2 ha decrecido, mientras que en N_2H_2 se mantiene aproximadamente igual. Lógicamente el incremento de presión, y por tanto de densidad en verde, no favorece la densificación en la misma medida, puesto que como, ya se ha venido explicando, reduce la fuerza motriz de la sinterización a la vez que probablemente dificulta la distribución y difusión de la fase líquida.

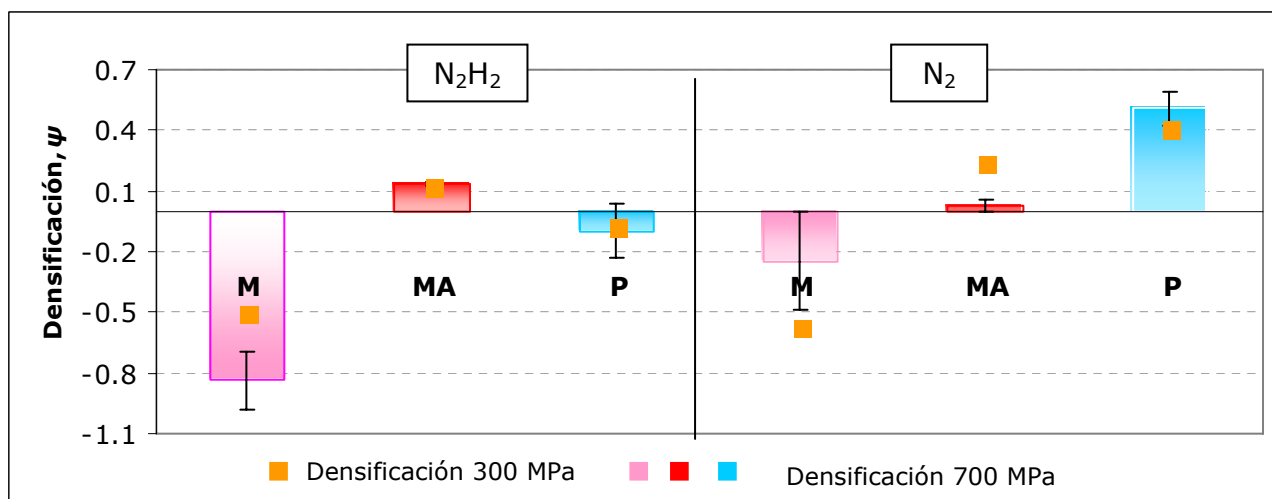


Figura 4.56. Densificación de las aleaciones Alumix 123 (M), Alumix 123 MA (MA) y AA2014 (P), compactadas a 700 MPa y sinterizadas a 590°C en N₂H₂ y N₂.

En relación a los valores de resistencia a flexión y dureza (Fig. 4.57), la aleación MA experimenta un incremento de ambas propiedades, sobre todo en el valor de resistencia a flexión en N₂H₂ y en la dureza. Conviene destacar que la dureza de la aleación sinterizada en N₂ supera los valores de las aleaciones base.

Sin embargo, y pese a la mejora en los resultados, la resistencia a flexión de la aleación MA sigue siendo, en general, muy baja comparada con las aleaciones base, al igual que ocurría en el apartado anterior, cuya explicación estaría en los bajos valores de densidad obtenidos.

Si se comparan las microestructuras de la aleación MA y la aleación mezcla (M), se aprecia igualmente una gran diferencia en la morfología general de las microestructuras (Fig. 4.58).

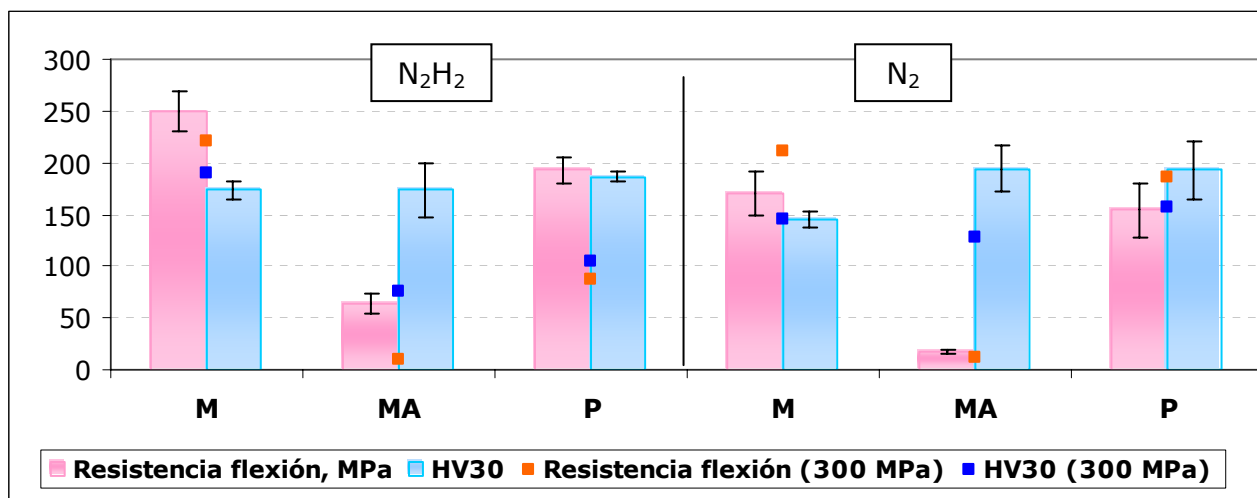


Figura 4.57. Resistencia a flexión y dureza de las aleaciones Alumix 123 (M), Alumix 123 MA (MA) y AA 2014 (P) compactadas a 700 MPa y sinterizadas en N₂H₂ y N₂.

En el caso de la aleación MA se pueden identificar perfectamente los límites de las partículas que forman la aleación además de un elevado nivel de porosidad, aunque estos presenten un tamaño menor que en el caso de la aleación base mezcla.

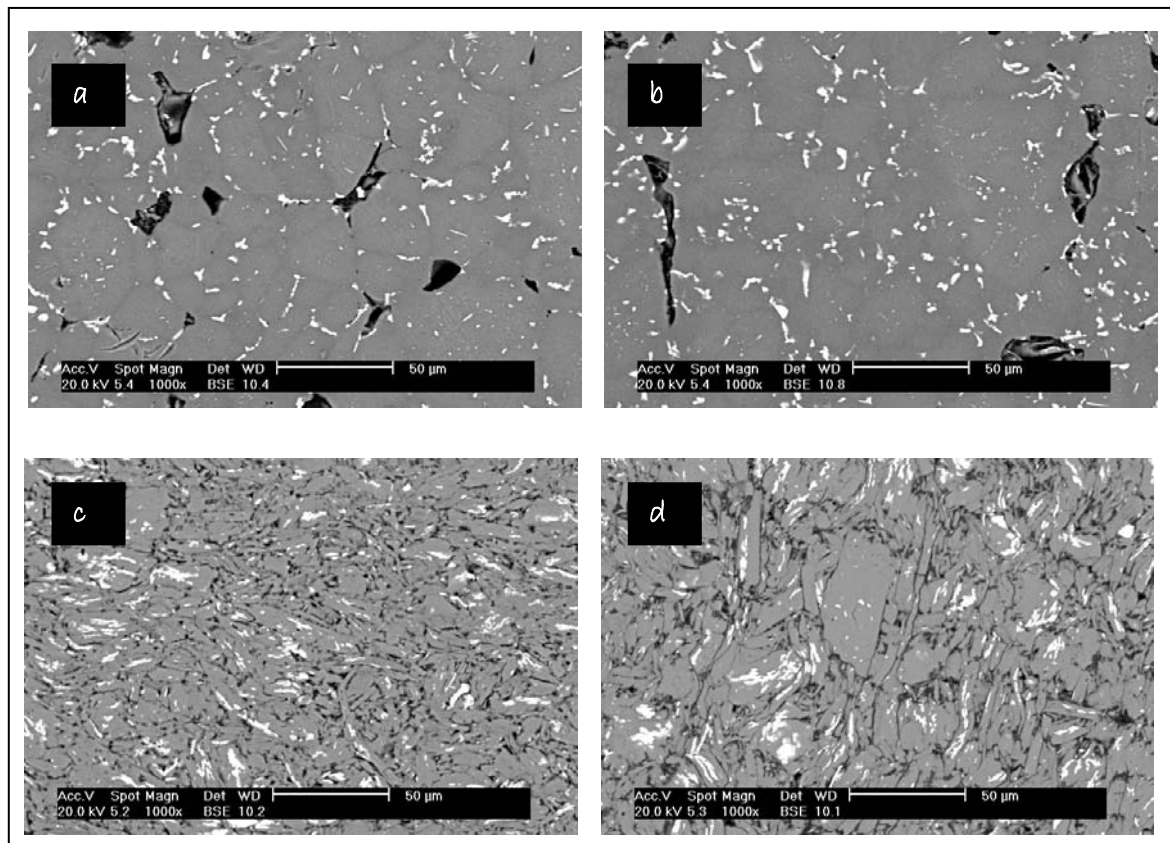


Figura 4.58. Microestructuras de las aleaciones (a) Aluminix 123 (M), (c) Aluminix 123 MA (MA), previamente compactadas a 700 MPa y sinterizadas en N_2H_2 , y (b) y (d) en N_2 .

Esta última tiene microestructura mucho más homogénea, con las zonas ricas en cobre mejor distribuidas y un menor número de poros.

Por otro lado, si se comparan las microestructuras de la aleación MA, cuando se emplea N_2H_2 el tamaño de los poros es algo menor que en N_2 . Para poder cuantificar esta disminución se analizó tanto el nivel de porosidad como la distribución de sus tamaños. En la Tabla 4.15 están recogidos los valores de porosidad de la aleación base (M y P) y de la aleación MA.

La porosidad de las aleaciones muestra una disminución en sus valores al compactar a mayor presión. El menor de los valores de porosidad se obtiene cuando se emplea N_2H_2 , resultado que era de esperar tras los valores de densidad y densificación obtenidos. Sin embargo, estos valores ponen de manifiesto como la

porosidad de la aleación MA sigue siendo muy alta comparada con las aleaciones base pese al aumento de la presión de compactación.

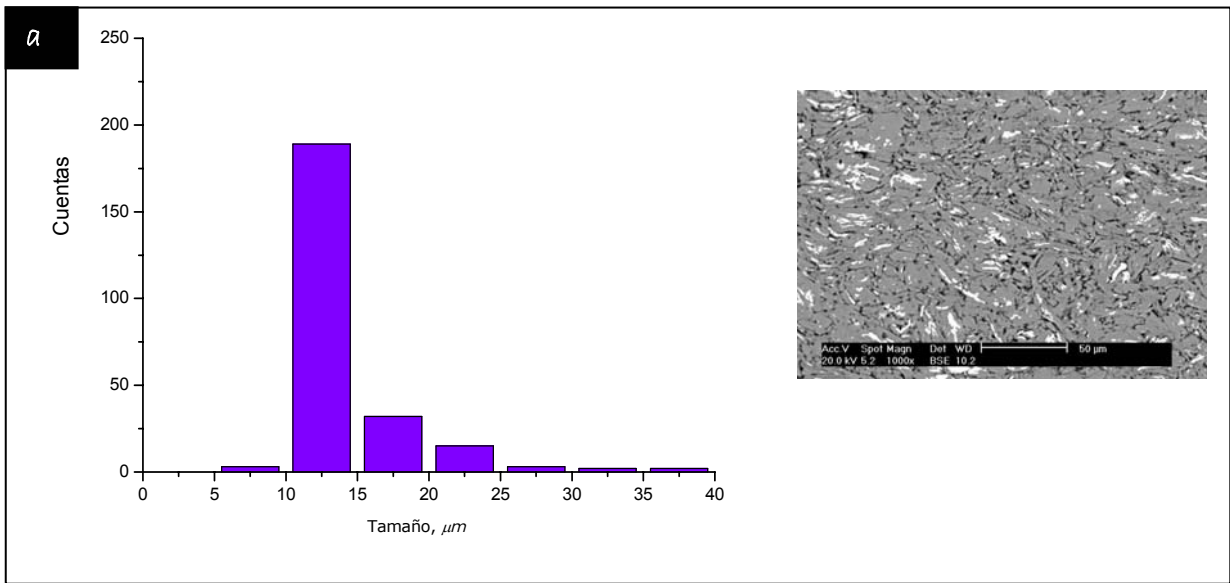
Tabla 4. 15. Porosidad de las aleaciones base y MA compactadas a 300 y 700 MPa.

Aleación		Porosidad, %			
		300 MPa		700 MPa	
		N ₂ H ₂	N ₂	N ₂ H ₂	N ₂
Alumix 123	M	3.08 ± 0.02	3.11 ± 0.05	3.22 ± 0.04	3.093 ± 0.02
Alumix 123 MA	MA	6.51 ± 0.08	6.34 ± 0.05	6.09 ± 0.06	6.22 ± 0.03
AA2014	P	5.15 ± 0.04	3.30 ± 0.08	4.34 ± 0.03	2.82 ± 0.07

En relación a la distribución del tamaño de los poros de la aleación MA, las principales diferencias se presentan cuando se sinteriza en N₂H₂ (Fig. 4.59).

En este caso, la campana de distribución está desplazada hacia tamaños medios menores y su máximo tiene un valor menor, aunque con un rango más amplio de tamaños. El tamaño medio de perímetro del poro se sitúa entre 10 y 15 μm cuando se sinteriza en N₂H₂, a diferencia de las distribuciones de la aleación compactada a 300 MPa (Fig. 4.54), que se encontraba entre 20 y 25 μm.

En el caso de la sinterización en N₂, la distribución de tamaños muestra un tamaño medio de la porosidad ligeramente superior que en N₂H₂, y un tamaño medio de perímetro entre 20 y 25 μm, al igual que las distribuciones obtenidas cuando se compactaba a 300 MPa, lo que justifica la obtención de valores de resistencia a flexión similares.



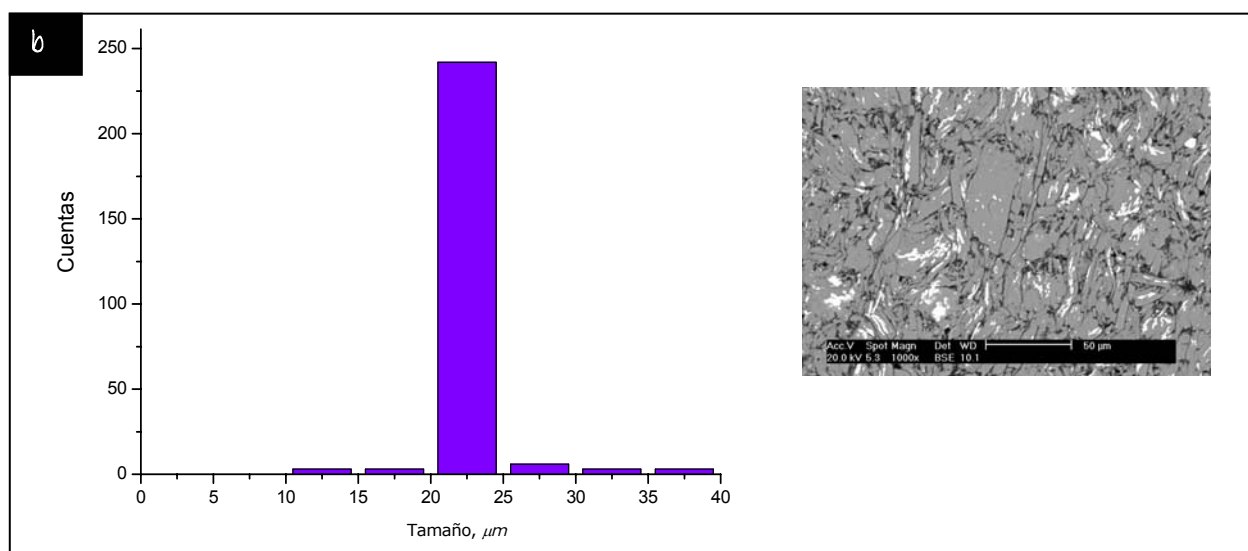


Figura 4.59. Distribución del tamaño de los poros de la aleación Alumix 123 MA (MA) compactada a 700 MPa y sinterizada en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

Esta diferencia en el tamaño de los poros cuando la aleación MA es sinterizada en N_2H_2 podría justificar el ligero incremento en la resistencia a flexión comparado con la misma aleación sinterizada en N_2 . No obstante, el elevado nivel de porosidad en ambos casos justifica plenamente la caída de propiedades de estas aleaciones comparada con la de aleaciones base sin alear mecánicamente.

4.5. Optimización de la molienda de la aleación Alumix 123 + Sn

Debido a los bajos valores de densidad alcanzados se planteó una nueva ruta para la incorporación de estaño a la composición de la aleación. Esta incorporación puede hacerse previamente al proceso de molienda de alta energía o una vez molido el polvo.

En esta memoria de tesis se van a analizar ambas posibilidades, y los resultados obtenidos presentados en este apartado son el resultado del estudio de la optimización del proceso de molienda de la aleación base mezcla Alumix 123 (M) con 0.15% de estaño en peso. El porcentaje de estaño seleccionado, tal y como se ha demostrado ¹¹⁻¹⁴, es suficiente para observar un incremento tanto en los valores de densificación como en las propiedades mecánicas de las aleaciones de aluminio.

Las distintas etapas del proceso de molienda de un sistema dúctil-dúctil fueron postuladas por Benjamin y Volin¹⁹, pero con los resultados de la molienda de la aleación mezcla se ha comprobado en el apartado 4.3 que la evolución de las distintas etapas, para el caso concreto de esta aleación, se desvían del modelo clásico. Las principales diferencias se han encontrado en los procesos mayoritarios que tienen lugar en cada uno de los estadios.

Por ello se van a analizar los mismos parámetros empleados durante la optimización de la molienda de la aleación base mezcla, monitorizando el proceso de molienda a través del análisis de la densidad aparente del polvo, del contenido en oxígeno, difracción de rayos X y de la variación tanto morfológica como microestructural de las partículas de la aleación.

a. Evolución de la densidad aparente con el tiempo de molienda

La medida de la densidad aparente permite, de forma previa al estudio de la evolución morfológica, identificar las distintas etapas a través de las que discurre el proceso de molienda.

En la Figura 4.60 se muestra como evoluciona la densidad aparente de las partículas en función del tiempo de molienda. Al igual que ocurriría en el caso de la molienda del polvo de la aleación base mezcla, se pueden distinguir cinco etapas. En la primera de ellas, que transcurre de 0 a 4 horas, la densidad aparente

disminuye drásticamente debido a que los procesos de deformación plástica son mayoritarios como ocurría en el caso anterior.

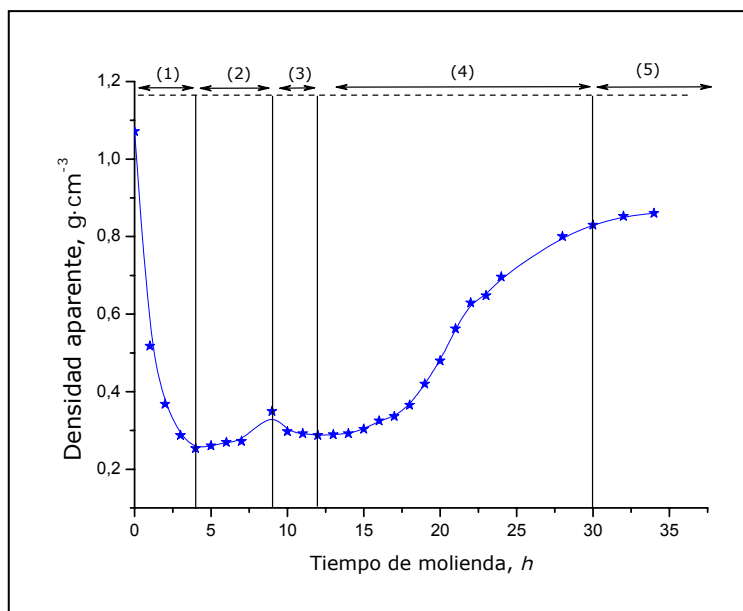


Figura 4.60. Evolución de la densidad aparente de la aleación AlumiX 123 + Sn en función del tiempo de molienda.

La segunda etapa se desarrolla entre las 4 y 9 horas y se caracteriza por un aumento de la densidad aparente, al igual que sucedía con la aleación base mezcla, ya que la soldadura es el proceso mayoritario.

Entre las 9 y 12 horas de molienda tiene lugar la tercera etapa del proceso, que se caracteriza porque se están produciendo, de nuevo y mayoritariamente, procesos de deformación plástica que se reflejan en el cambio de pendiente y en la disminución de los valores de densidad aparente.

La cuarta etapa, de 12 a 30 horas, mucho más extensa en tiempo que las anteriores, se caracteriza por un aumento de la densidad aparente, sucediéndose los procesos de soldadura, fractura y soldadura aleatoria.

Finalmente, y tras 30 horas de molienda, los valores de densidad aparente comienzan a mantenerse constantes lo que indica que se ha alcanzado el estado estacionario o de equilibrio. Es importante destacar que para ambas moliendas se necesita el mismo tiempo para alcanzar este estado final de equilibrio.

Una vez identificadas las distintas etapas, en la Figura 4.61 se muestra el resultado tras superponer los valores de densidad aparente obtenidos para ambas moliendas. Las diferencias encontradas se deben a la incorporación del estaño a la composición de la aleación.

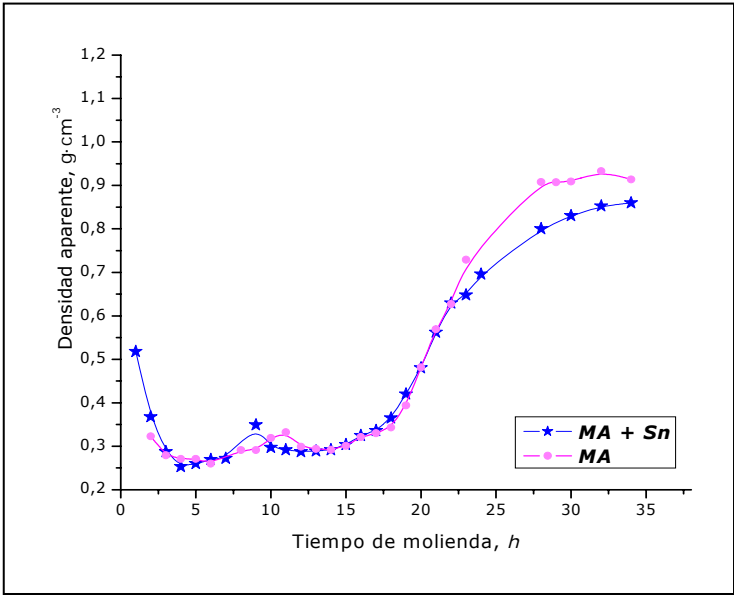


Figura 4.61. Evolución de densidad aparente de las aleaciones Alumix 123 y Alumix 123 +Sn, en función del tiempo de molienda.

Asimismo, en la Tabla 4.16 se resumen los datos más relevantes de ambas moliendas.

Tabla 4.16. Duración y etapas del proceso de molienda de las aleaciones Alumix 123 y Alumix 123 + Sn.

Etapa	Proceso dominante	Horas de molienda		Tiempo de la etapa, h	
		MA	MASn	MA	MASn
1	Deformación plástica	0-6	0-4	6	4
2	Soldadura	6-11	4-9	5	5
3	Deformación plástica	11-14	9-12	3	3
4	Soldadura, fractura y soldadura aleatoria	14-30	12-30	16	18
5	Estado estacionario	30	30	-	-

Tras la adición de estaño a la aleación mezcla (M), el tiempo de duración de la primera etapa de la molienda se ve reducida de 6 a 4 horas. Los procesos de deformación plástica de las partículas que incluyen en su composición trazas de estaño, sólo necesitan cuatro horas para que el proceso dominante pase a ser la soldadura.

Para tratar de explicar lo que sucede hay que tener en cuenta que, como consecuencia de las colisiones con las bolas, aspas y paredes del molino, las partículas de aluminio y estaño se van deformando. La dureza del estaño es menor que la del aluminio⁵⁰, por lo que la energía de molienda probablemente deforma las

partículas de estaño más rápidamente, acortando la duración global de la etapa a pesar de tratarse de pequeñas cantidades.

Por otro lado, el estaño es un metal con un bajo punto de fusión, muy empleado en pequeñas cantidades como metal de aportación en soldaduras blandas, junto con elementos como el plomo o el bismuto ^{51,52}. A pesar de que el molino está permanentemente refrigerado durante estas colisiones podría, ocasionalmente y de forma puntual, alcanzarse en las zonas de contacto temperaturas que provoquen la fusión del estaño, dando lugar a microsoldaduras entre las partículas en puntos concretos. Esto explicaría que las partículas comiencen a soldarse por acción del estaño sin que se haya alcanzado el nivel de deformación requerido en las partículas de aluminio en el caso de la molienda de la aleación mezcla. Este hecho se corrobora con los datos obtenidos tras los análisis de difracción de rayos X y la evolución de los valores de las microdeformaciones a lo largo de la molienda, que se muestran en este apartado, y que demuestran que la deformación que sufren las partículas de aluminio durante la molienda de la aleación que contiene estaño es menor que la deformación de las partículas de la aleación base mezcla.

Según los datos de la Tabla 4.16, la duración de las etapas de soldadura (2) y la segunda deformación plástica (3) es la misma que cuando se trabajaba sin estaño. Esto se podría explicar teniendo en cuenta que durante la etapa de soldadura, las láminas de estaño quedan atrapadas entre láminas aluminio-aluminio, aluminio-cobre o cobre-cobre, desapareciendo el estaño libre al comenzar la segunda deformación plástica, en la que las estructuras tipo sándwich se vuelven a deformar.

De nuevo aparecen diferencias en la etapa en la que se agrupan los procesos de soldadura, fractura y soldadura aleatoria. La duración de esta etapa cuando se adiciona estaño es dos horas mayor comparada con la duración en el caso de la aleación que no incluye estaño. Parece que la menor deformación de las partículas durante la primera etapa se equilibra con una mayor duración de los fenómenos de soldadura, fractura y soldadura aleatoria, de manera que finalmente siguen siendo necesarias 30 horas de molienda para alcanzar el estado estacionario. La presencia de este segundo metal, más blando, podría en este caso incrementar el tiempo necesario para que el polvo alcance el nivel de endurecimiento por deformación necesario para que los procesos de fractura y soldadura aleatoria cobren importancia.

La evolución de la sección de las partículas a través de las diferentes etapas que se suceden hasta que se alcanza el estado estacionario se muestra a continuación.

Primera etapa, deformación plástica

Como ya se ha explicado, durante el proceso de molienda de sistemas dúctiles, la primera etapa se caracteriza por la deformación de las partículas que componen la aleación. En la micrografía de la Figura 4.62 se muestra la morfología de una partícula de polvo extraída tras una hora de molienda, y que presenta un aspecto de deformación severa.

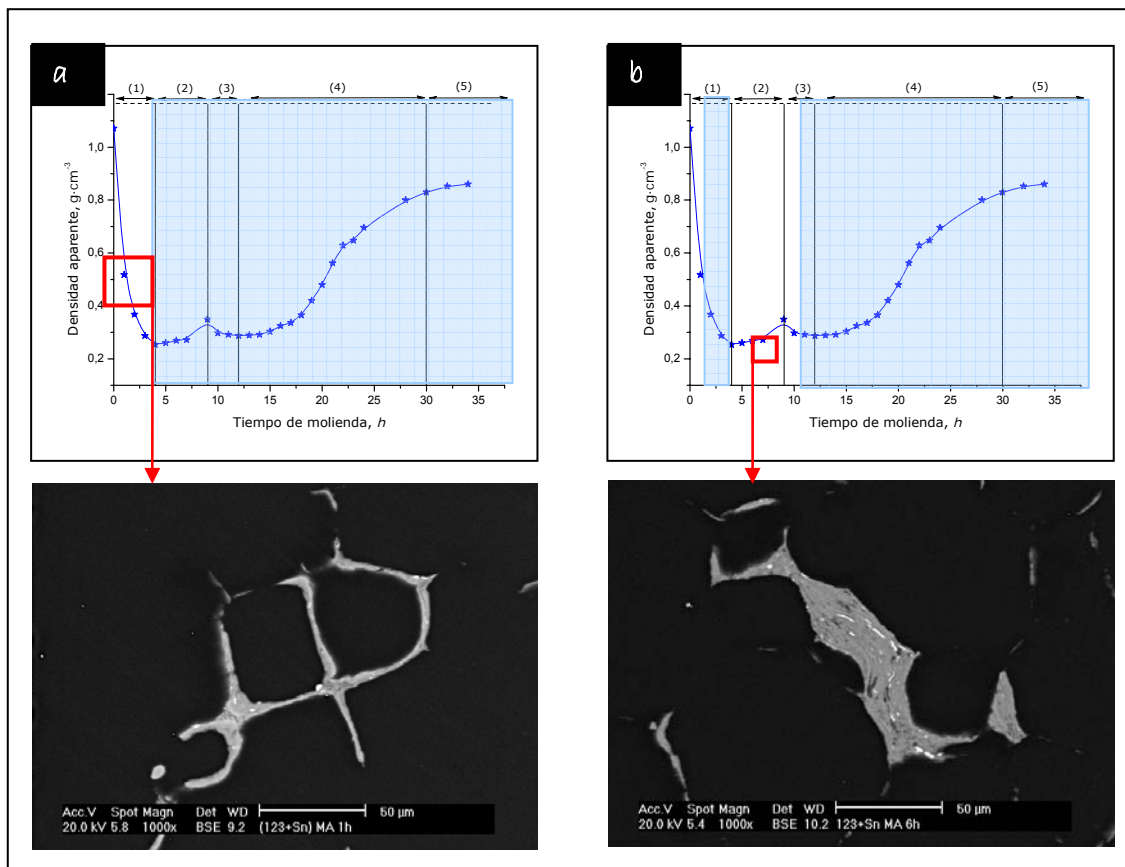


Figura 4.62. Evolución de la densidad aparente con la (a) sección de una partícula correspondiente a la primera etapa del proceso de molienda, y (b) sección de una partícula correspondiente a la segunda etapa de la molienda de alta energía.

Las zonas de color blanco gracias al empleo de BSE, excepto la identificada como estaño, son láminas de cobre, soldadas a otras láminas de aluminio. Se comienzan a formar las distintas láminas que constituyen las estructuras tipo

sándwich características de la siguiente etapa. En el caso concreto de esta partícula, el estaño se encuentra deformado y soldado a una partícula de aluminio.

Segunda etapa, soldadura

En la Figura 4.62 (b) se muestra la evolución de la densidad aparente con el tiempo de molienda y una partícula con la morfología característica de esta etapa, así como un detalle de las distintas láminas que componen una partícula de polvo (Fig. 4.63).

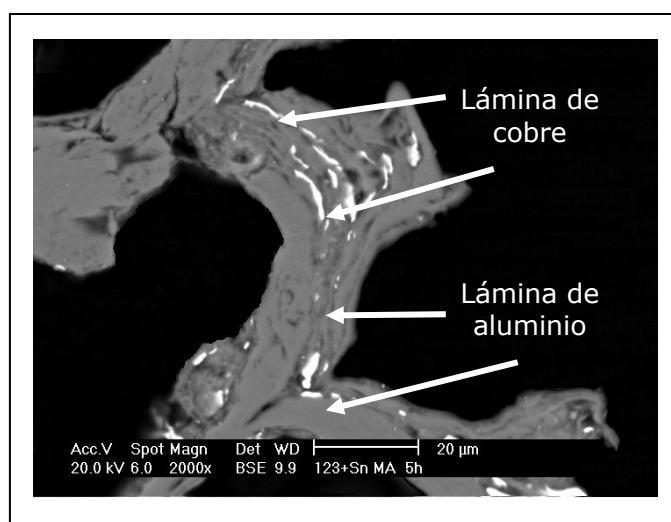


Figura 4.63. Detalle de las distintas láminas que forman la partícula.

Esta morfología es el resultado de continuos procesos de fractura y soldadura, mayoritarios en esta etapa de la molienda.

Tercera etapa, deformación plástica

Los procesos dominantes a partir de esta etapa se diferencian de lo expuesto por Benjamin y Volin¹⁹ en su modelo clásico, tal y como se mostró con la aleación base mezcla. Como se aprecia en la Figura 4.64 (a), las estructuras tipo sandwich formadas en la etapa anterior vuelven a deformarse, por lo que aumenta su volumen y cambia el signo de la pendiente de la curva de densidad aparente.

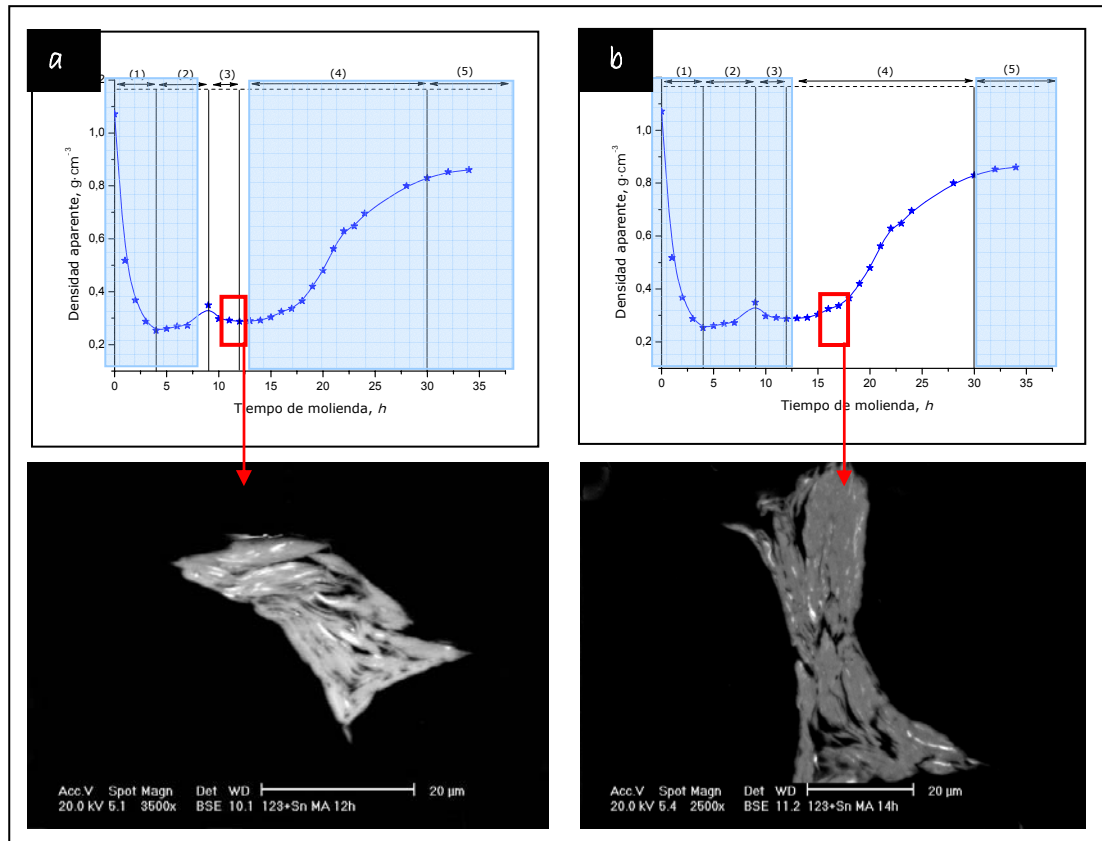


Figura 4.64. Evolución de la densidad aparente con la (a) sección de una partícula correspondiente a la tercera etapa del proceso de molienda, y (b) sección de una partícula correspondiente a la cuarta etapa de la molienda de alta energía.

Cuarta etapa, soldadura, fractura y soldadura aleatoria

Esta es la etapa más larga, abarca de las 12 a las 30 horas, y en ella se van sucediendo, la soldadura, seguida de la fractura y de la soldadura aleatoria. Como se puede ver en la Figura 4.64 (b), las partículas con estructuras tipo sándwich aumentan primero de tamaño debido a los procesos de soldadura. Posteriormente, debido al incremento de dureza así como al gran tamaño de estas estructuras, comienzan a fracturarse (Fig. 4.65), por la acción continua de los cuerpos molidores.

La difusión de los distintos componentes de la aleación se ve muy favorecida, las colisiones con los cuerpos molidores originan en la estructura un gran número de defectos estructurales, confiriendo al sistema un alto estado energético. No obstante, pese al avance de la molienda y la homogeneización de los distintos componentes de la aleación en el interior de las partículas, como se aprecia en la

Figura 4.65 (b), no se ha alcanzado aún una composición homogénea entre las distintas partículas de polvo.

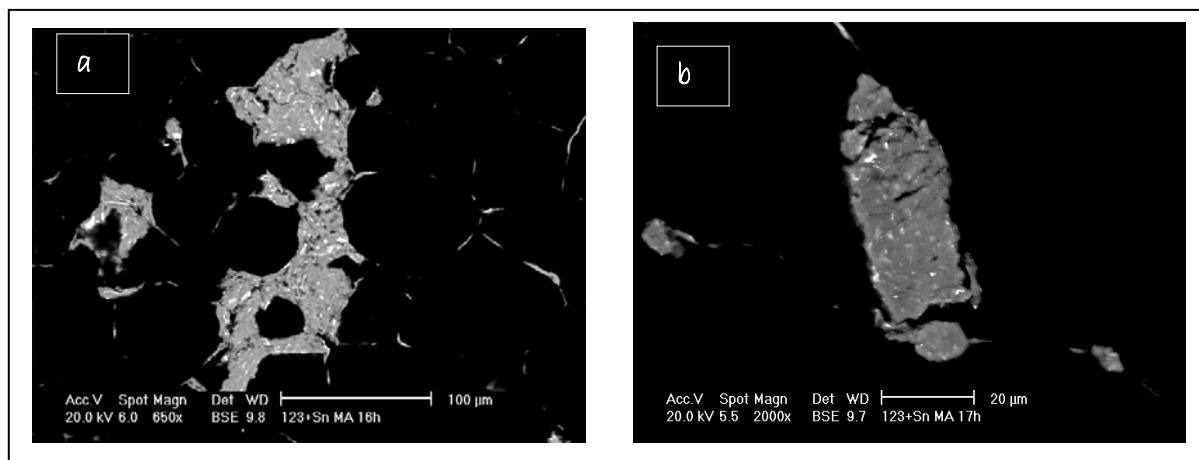


Figura 4.65. (a) Evolución de la densidad aparente con la sección de una partícula correspondiente a la cuarta etapa del proceso de molienda; (b) sección de una partícula formada por varias capas soldadas, y (c) sección de una partícula a partir de la fractura de otra.

Quinta etapa, estado estacionario

La última etapa del proceso de molienda es la etapa de equilibrio o estado estacionario. Se caracteriza por un valor de densidad aparente que se mantiene constante, y porque se alcanza finalmente homogeneidad en la composición de las partículas, de manera que todas presentan la composición de la aleación de partida. La sección del polvo de la Figura 4.66 muestra finalmente una partícula de morfología más equiaxial.

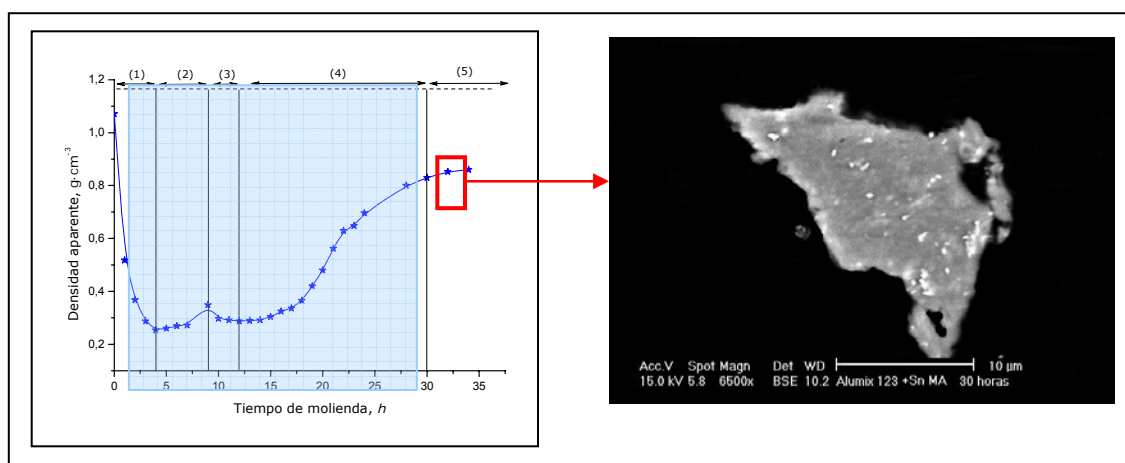


Figura 4.66. Evolución de la densidad aparente con la sección de una partícula correspondiente a la quinta etapa del proceso de molienda

b. Evolución del tamaño de partícula con el tiempo de molienda

Como se comentó en el apartado anterior 4.3 las colisiones de las partículas de polvo con los cuerpos moledores, provocan fenómenos que se podrían clasificar como internos y externos. Los fenómenos internos, las tensiones y deformaciones introducidas en el polvo favorecen posteriormente el avance de la sinterización. Entre los aspectos externos, destacan la variación tanto morfológica como en la distribución granulométrica.

En la Figura 4.67 se representan las distribuciones granulométricas correspondientes a las distintas etapas del proceso de molienda de la aleación mezcla con estaño.

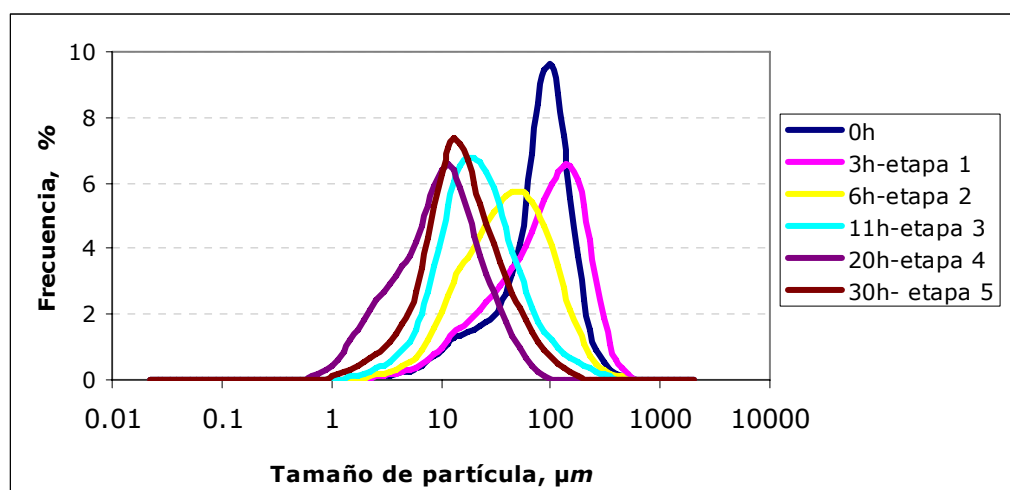


Figura 4.67. Distribuciones granulométricas de la aleación AlumiX 123 + Sn en las distintas etapas que se suceden durante la molienda.

A partir de estos datos es de nuevo difícil observar una tendencia, por ello, se va a comentar separadamente por etapas, en relación a la distribución granulométrica que presenta inicialmente la aleación base (M) así como la aleación base sometida a aleación mecánica (MA).

Primera etapa, deformación plástica

Tras tres horas de molienda la distribución de tamaños de la aleación mezcla con estaño, denominada MASn, es más ancha y más baja que la distribución de la aleación base (M) (Fig. 4.68).

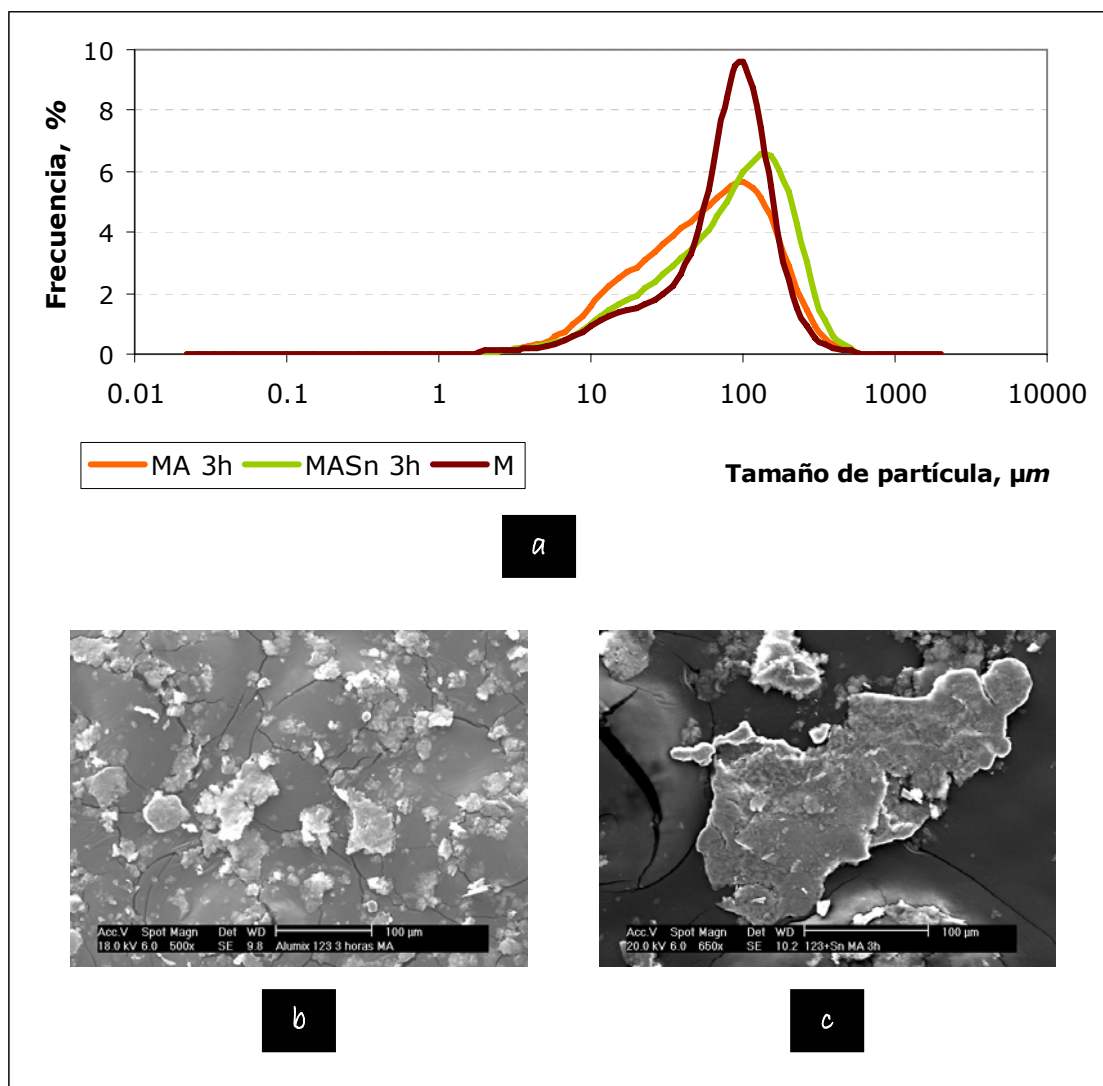


Figura 4.68. (a) Distribución granulométrica de las aleaciones MA y MASn tras tres horas de molienda comparadas con la distribución de tamaños de la aleación M; (b) Morfología de una partícula de MA, y (c) Morfología de una partícula de MASn tras tres horas de molienda.

Además, la curva de la distribución de la aleación MASn parece ser más simétrica que la de la aleación base MA, lo que significaría que el proceso de molienda en este caso es más uniforme, que está más favorecido y por tanto es más homogéneo.

Otra de las diferencias entre las dos campanas de distribución es el pequeño hombro de la aleación MA ausente en el caso de la aleación que contiene estaño. Esto indica que hay una mayor cantidad de partículas con tamaño entre 10 y 40 μm en el caso de la aleación MA, que no aparecen en la aleación con estaño, por lo que cabe pensar que los procesos de soldadura van cobrando más protagonismo, y las partículas de tamaño pequeño no se encuentran libres sino que se encuentran formando parte de partículas de tamaño mayor.

Además, el máximo de la campana se encuentra desplazado hacia tamaños mayores. La deformación que tiene lugar en estas primeras horas de molienda da lugar a partículas con morfología plana, y de tamaño mayor que las partículas equiaxiales de partida (Fig. 4.68 c), sin grandes diferencias con respecto a las partículas de MA (Fig. 4.68 b).

Segunda etapa, soldadura

A medida que va avanzando el tiempo de molienda, se llega a la etapa de soldadura. La distribución de los tamaños de partícula y la morfología de las mismas, son las que se muestran en la Figura 4.69 (a) y (c).

En este punto de la molienda no hay tantas diferencias en la forma de las campanas de distribución de ambas aleaciones y las pequeñas diferencias entre ellas se deben a que los procesos de soldadura se encuentran más avanzados en el caso de la aleación que contiene estaño. Para ambas aleaciones, las distribuciones son más anchas debido a la nueva variedad de tamaños que se generan al soldarse las láminas anteriormente formadas. No obstante, la campana sigue siendo más estrecha cuando se ha adicionado estaño.

La morfología de las partículas de la aleación MASn se muestra en la Figura 4.69 (c), y en ella se aprecia, de nuevo, como una partícula está formada por la unión de varias partículas laminares, siendo su morfología muy similar a la presentada por las partículas de la aleación MA (Fig. 4.69 b).

Tercera etapa, deformación plástica

Si se compara la forma de ambas campanas en la Figura 4.70 (a) a las 11 horas de molienda, la aleación MA presenta una curva más estrecha y más alta, lo que puede deberse a que a las 11 horas de molienda este polvo está empezando a deformarse (etapa de 11 a 14 horas). Sin embargo, cuando la aleación contiene estaño, tras 11 horas de molienda la deformación plástica está muy avanzada (etapa de 9-12 horas).

El polvo de la aleación MASn está fuertemente deformado en comparación al MA para el mismo tiempo de molienda, lo que se refleja en una curva menor, asimétrica y ensanchada hacia tamaños superiores.

La Figura 4.70 (c) muestra una morfología laminar o plana de las partículas, característica de estas etapas donde la deformación es el proceso mayoritario, sin olvidar que procesos como los de soldadura, siguen estando presentes. En cambio, las partículas de la aleación MA, siguen presentando principalmente el aspecto de la etapa anterior (Fig. 4.70 b).

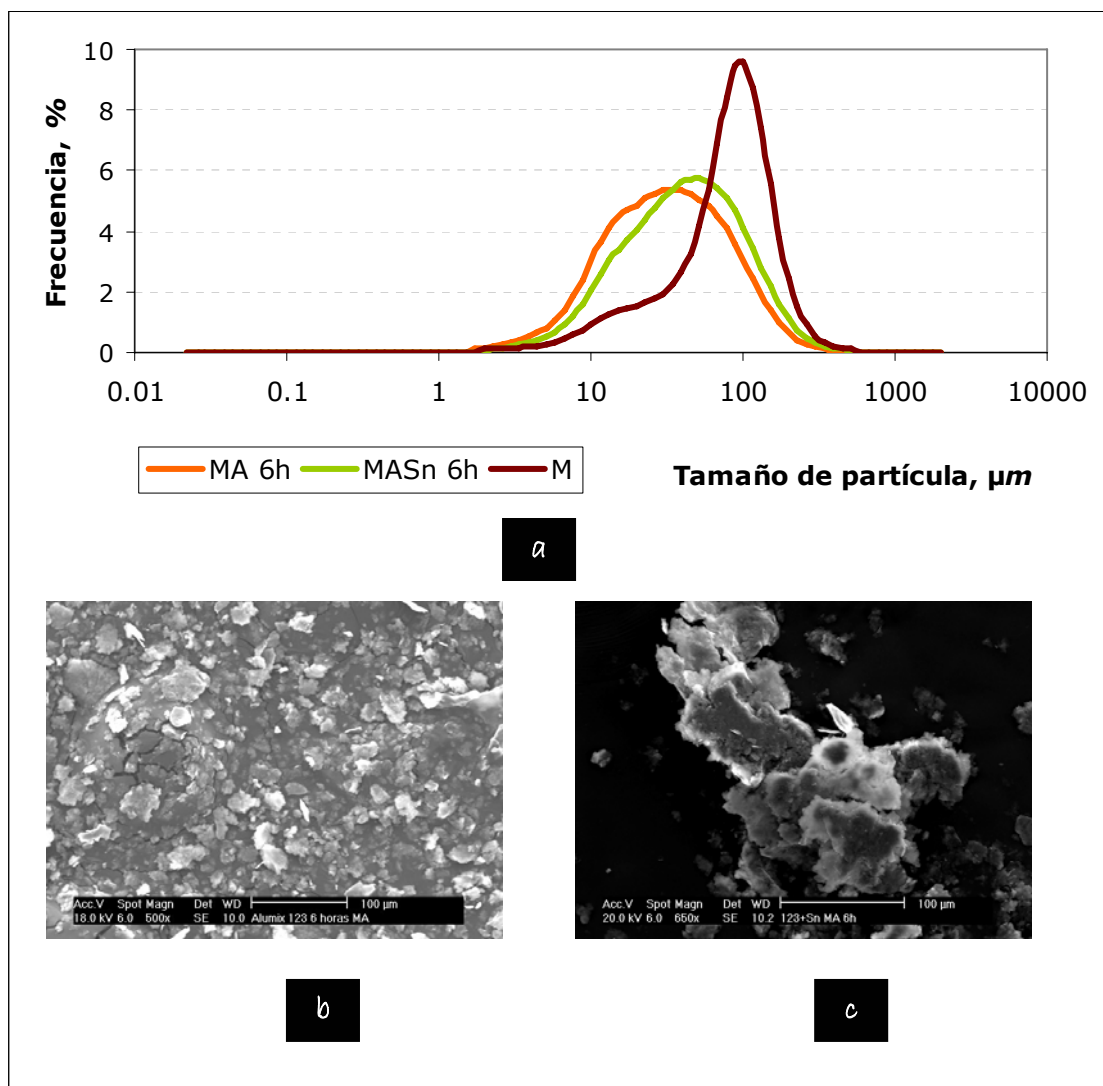


Figura 4.69. (a) Distribución granulométrica de las aleaciones MA y MASn tras seis horas de molienda comparadas con la distribución de tamaños de la aleación M; (b) Morfología de una partícula de MA, y (c) Morfología de una partícula de MASn tras seis horas de molienda.

Cuarta etapa, soldadura, fractura y soldadura aleatoria

La soldadura, la fractura y la soldadura aleatoria son los procesos definidos en el modelo clásico, y agrupados en esta cuarta etapa para la aleación MASn.

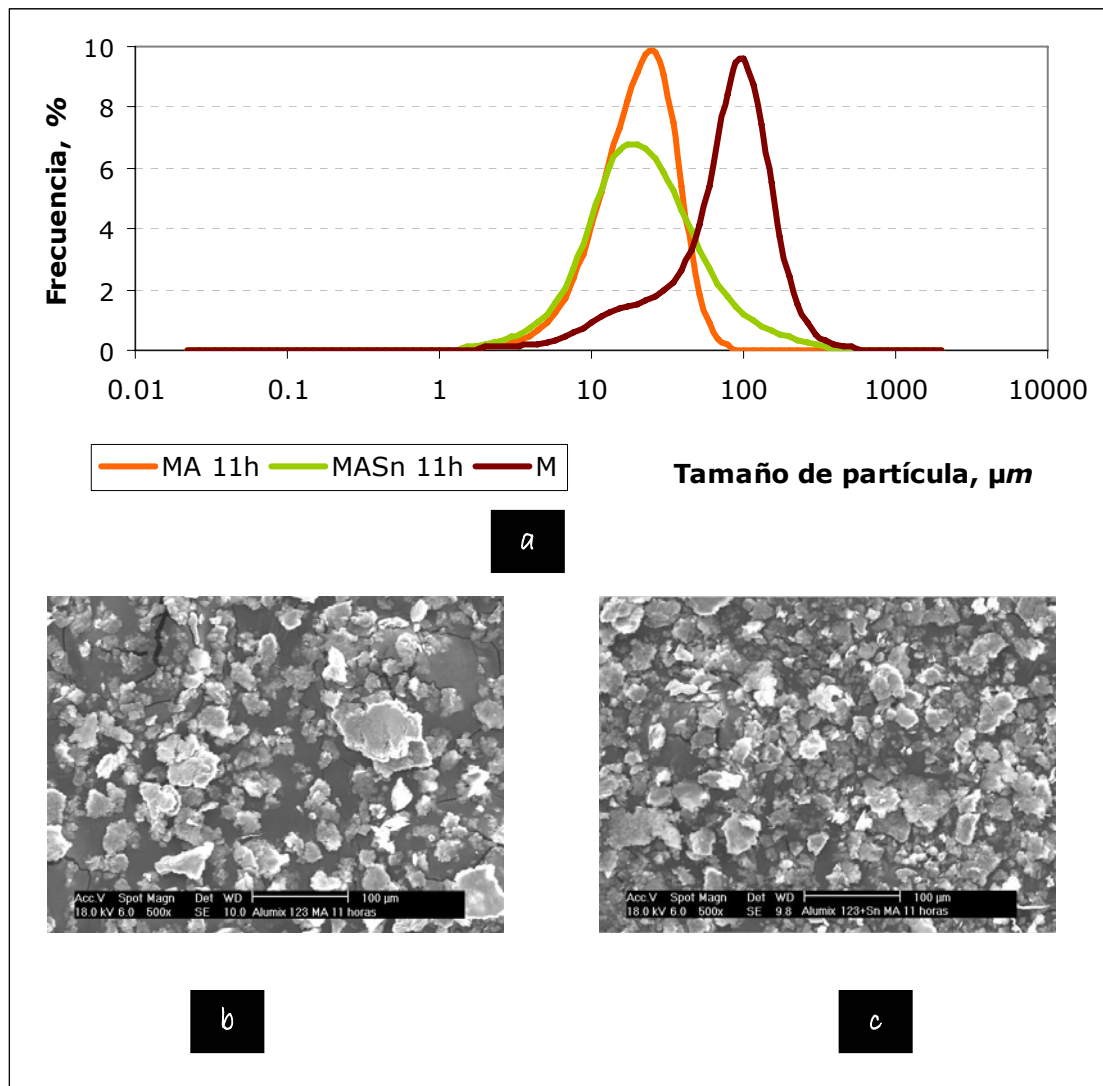


Figura 4.70. (a) Distribución granulométrica de las aleaciones MA y MASn tras once horas de molienda comparadas con la distribución de tamaños de la aleación M; (b) Morfología de una partícula de MA, y (c) Morfología de una partícula de MASn tras once horas de molienda

Su distribución de tamaños (Fig. 4.71 a) presenta una forma de campana más estrecha, más alta y desplazada hacia valores menores que la etapa anterior. Tras 25 horas de molienda, el proceso se encuentra muy avanzado.

El equilibrio entre soldadura y fractura provoca que las partículas de mayor tamaño se rompan mientras que las partículas finas tienden a soldarse aleatoriamente a otras, lo que se traduce en un estrechamiento de la distribución granulométrica hacia un tamaño medio de partícula menor que en la etapa anterior. Las diferencias en las curvas de distribución de ambas aleaciones están en la altura de las mismas.

No obstante, a pesar de que el tamaño medio es similar para ambas aleaciones, la aleación MA presenta un tamaño menor de partícula ya que el 100%

de las partículas es inferior a las 45 μm mientras que el 100% de las partículas de MASn presentan un tamaño menor de 100 μm .

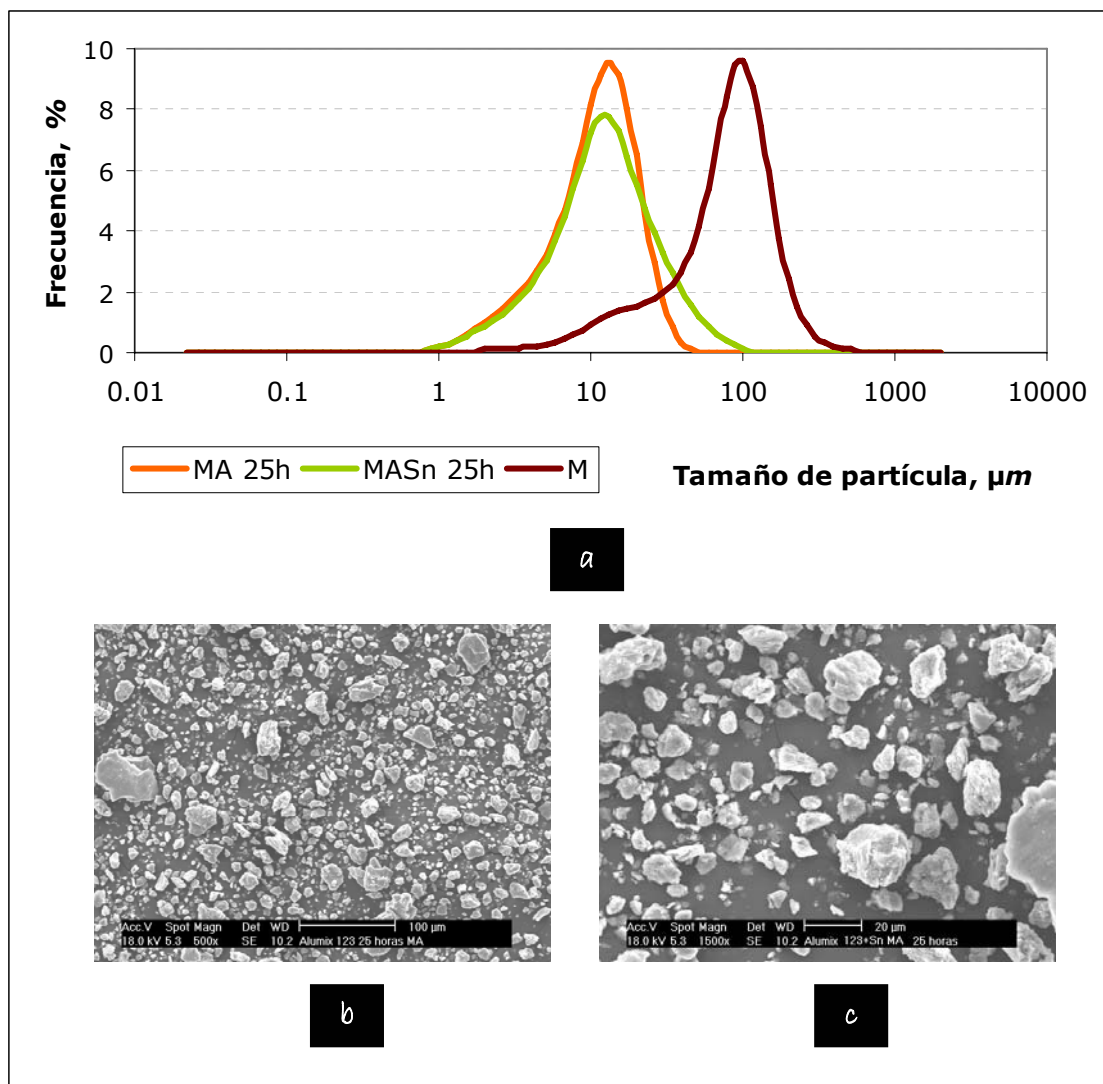


Figura 4.71. (a) Distribución granulométrica de las aleaciones MA y MASn tras veinticinco horas de molienda comparadas con la distribución de tamaños de la aleación M; (b) Morfología de una partícula de MA, y (c) Morfología de una partícula de MASn tras veinticinco horas de molienda.

Este resultado es coherente con los anteriores, donde quedaba reflejado que un número mayor de horas eran necesarias para que el polvo se endureciera y se fracturara, incrementándose el tiempo de esta cuarta etapa de 16 a 18 horas. Tras 25 horas de molienda, el polvo con estaño presenta una mayor fracción de partículas grandes, deformadas, que en el caso de la aleación sin estaño.

La morfología de las partículas (Fig. 4.71 c) es casi equiaxial, al igual que ocurre en el caso de la aleación MA (Fig. 4.71 b), aunque aún se pueden distinguir partículas planas y partículas tipo sándwich.

Quinta etapa, estado estacionario

La consecución del estado de equilibrio, al igual que ocurría en el caso de la aleación mezcla, se alcanza tras 30 horas de molienda.

Como se puede ver en la Figura 4.72, pese a las diferencias observadas durante las etapas anteriores, ambas aleaciones muestran prácticamente la misma distribución de tamaños de partícula al alcanzar el estado estacionario.

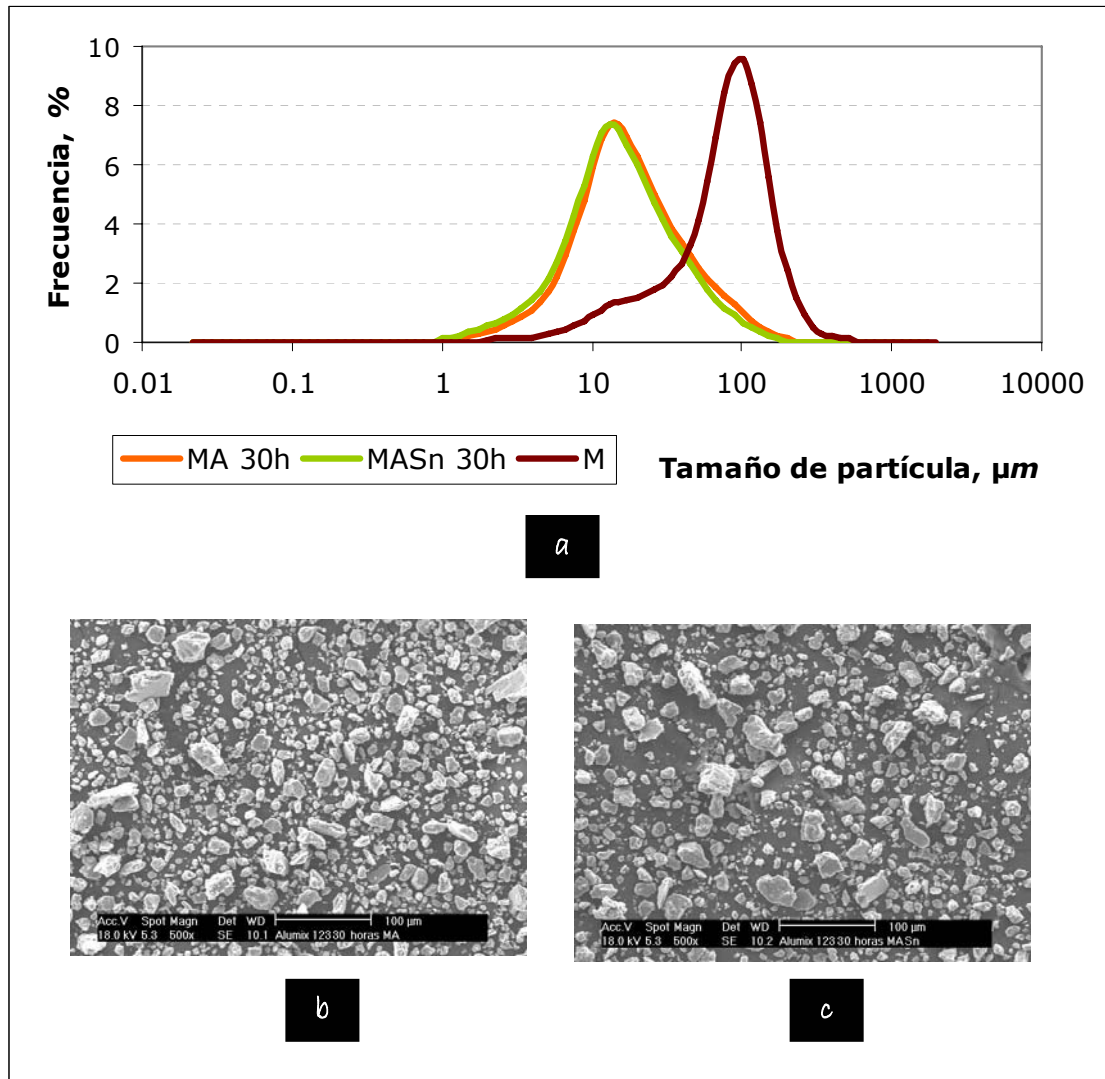


Figura 4.72. (a) Distribución granulométricas de las aleaciones MA y MASn tras treinta horas de molienda comparadas con la distribución de tamaños de la aleación M; (b) Morfología de una partícula de MA, y (c) Morfología de una partícula de MASn tras treinta horas de molienda.

Si esta distribución se compara con la distribución de la aleación de partida se observa que, tras la molienda, tanto el tamaño medio como el tamaño máximo

de partícula es menor y su campana de distribución gaussiana es más ancha, debido a que se ha generado un rango de tamaños mayor.

Las mínimas diferencias apreciables entre ambas campanas de distribución pueden ser las responsables de los menores valores de densidad aparente de la aleación que incluye estaño al final del proceso de molienda.

La morfología de las partículas tras la molienda tanto de la aleación con estaño como de la aleación mezcla (Fig. 4.72 b y c) es principalmente equiaxial, con una tamaño cercano a 15 μm , aunque también se pueden encontrar otras morfologías.

Para concluir con este apartado, y poder analizar la influencia de la adición de estaño en la evolución que sufre el tamaño de partícula durante la molienda, se va a tener en cuenta el índice D_{50} .

A partir de los resultados de la Figura 4.73 podría concluirse que la adición de estaño influye durante el proceso de molienda de la aleación tal y como se ha ido explicando. Sin embargo, a la vista de los resultados obtenidos, el polvo que se obtiene tras alcanzar el estado estacionario no difiere en cuanto al tamaño del polvo sin estaño. La influencia del estaño se hace evidente en las primeras veinte horas de molienda, ya que a partir de este punto las diferencias que se observan en la representación de la Figura 4.73 no son relevantes.

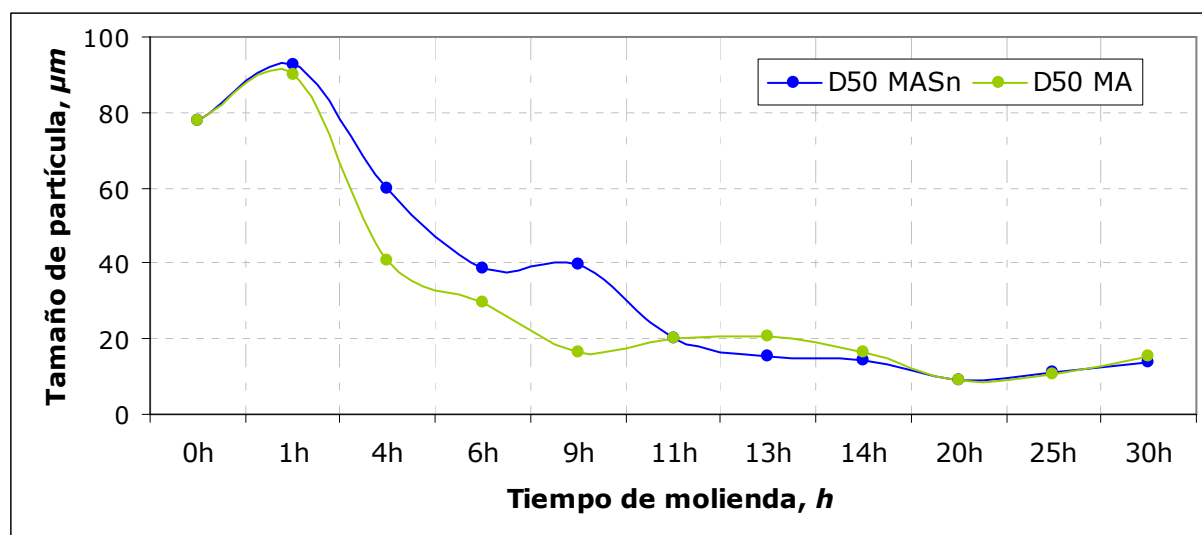


Figura 4.73. Evolución del índice D_{50} de las partículas de las aleaciones Alুমix 123 y Alুমix 123 + Sn con el tiempo de molienda.

La incorporación del estaño a la composición de la aleación provoca que durante las primeras horas, donde los fenómenos de deformación son claves, el

tamaño del 50% de las partículas sea mayor que el que se obtiene cuando no se añade estaño. Como se ha explicado, puede deberse a que los fenómenos de soldadura comiencen antes, adelantándose las etapas y fenómenos implicados. No obstante, como se acaba de comentar, es a partir de las 20 horas de molienda cuando las trazas de estaño no afectan a la molienda, de modo que al alcanzar el estado de equilibrio, las partículas de ambas aleaciones, presentan prácticamente el mismo tamaño.

c. Contenido en oxígeno del polvo

A partir de los datos de la Figura 4.74 se puede comprobar que la evolución del contenido en oxígeno de la aleación que incluye estaño no presenta grandes diferencias respecto a la aleación base.

Como se apuntó en el apartado 4.3, el contenido en oxígeno se va incrementando debido a que se crean nuevas superficies que rápidamente reaccionan con el oxígeno presente en cantidades traza en la atmósfera de molienda como con el oxígeno atmosférico durante la etapa de consolidación.

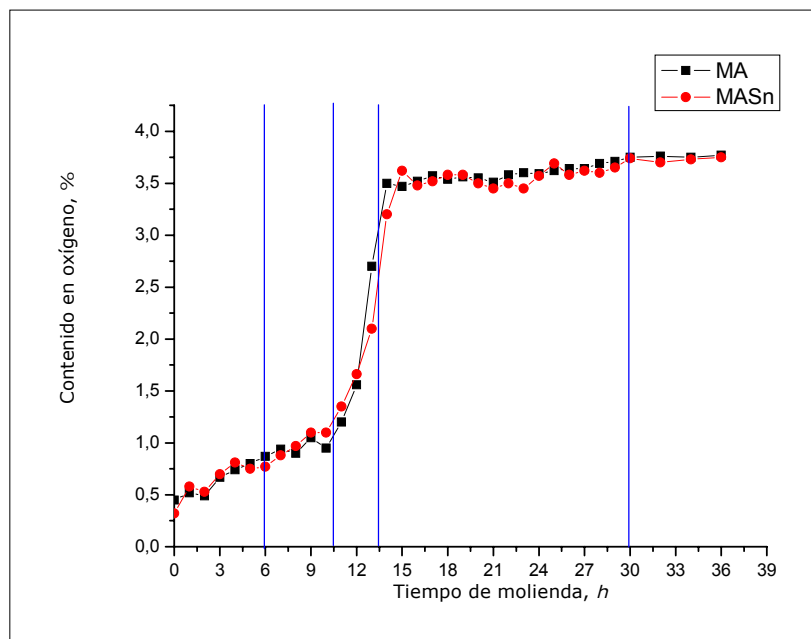


Figura 4.74. Evolución del contenido en oxígeno de las partículas de las aleaciones Alumix 123 (MA) y Alumix 123 + Sn (MA+Sn) con el tiempo de molienda.

d. Difracción de Rayos X

Los resultados anteriores muestran que la adición de trazas de estaño disminuye el tiempo de la etapa de deformación inicial, debido probablemente a una mayor deformación del polvo y al potenciamiento de los fenómenos de soldadura.

Como se ha indicado, durante la molienda, la estructura cristalina también sufre modificaciones por acción de los cuerpos moledores. La aparición de nuevas vacantes, dislocaciones y otros defectos estructurales da lugar a una deformación de la red y un afino del tamaño de dominio cristalino. Cabe por ello esperar que los resultados de difracción presenten también una tendencia distinta.

Los resultados de la evolución de los picos de difracción con el tiempo de molienda son los que se presentan en la Figura 4.75.

En ambas representaciones los picos de difracción se corresponden con picos pertenecientes al aluminio puesto que, como se vio en el apartado relativo a la molienda de la aleación base mezcla (4.3), los picos del cobre son muy pequeños comparados con los picos de aluminio, puesto que la cantidad del cobre sólo representa el 4.4% de la aleación. Lo mismo ocurre con el estaño, e incluso en mayor medida, puesto que su cantidad en la aleación es de un 0.15%.

A medida que avanza el tiempo de molienda el material va perdiendo regularidad u orden. Esta pérdida de orden se refleja en los difractogramas de la Figura 4.75 (a) en la obtención de picos de intensidad menores, y más anchos con el tiempo de molienda.

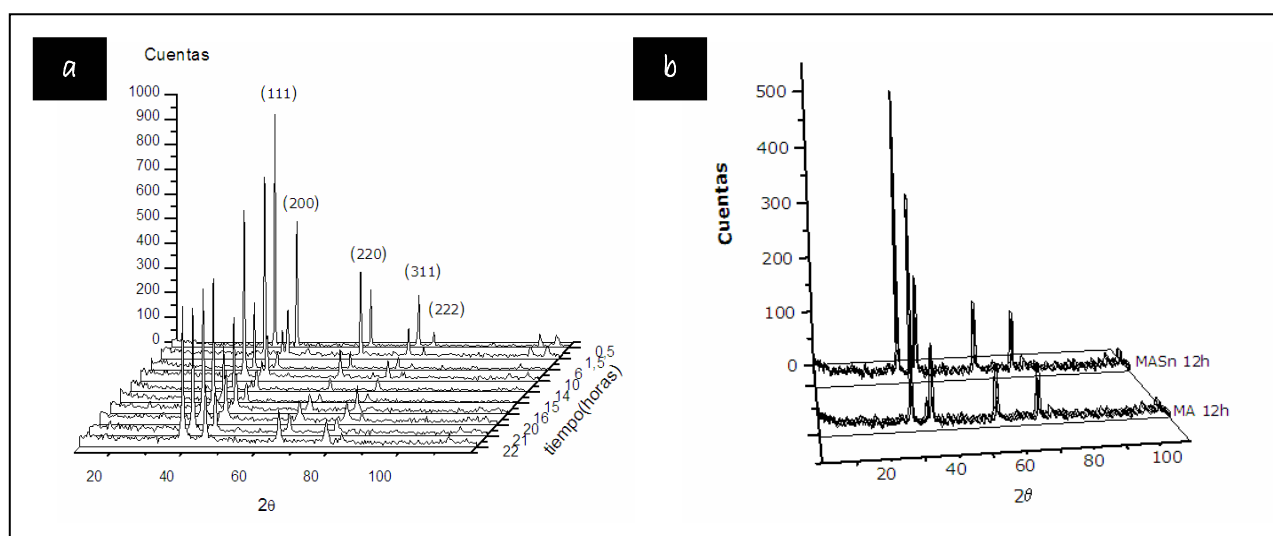


Figura 4.75. (a) Variación de los picos de difracción más intensos de la aleación Al-Mg + Sn con el tiempo de molienda, y (b) comparación de los picos de difracción correspondientes a 12 horas de molienda de las aleaciones Al-Mg + Sn (MASn) y Al-Mg (MA).

En la Figura 4.75 (b), se comparan los picos de difracción obtenidos para las aleaciones mezcla con y sin estaño tras doce horas de molienda. Con esta representación se pretende analizar la influencia de la adición de trazas en la estructura cristalina, comprobándose que los picos de difracción pertenecientes a la aleación mezcla con estaño (MASn) presentan una intensidad mayor comparados con los de la aleación base (MA) durante las primeras horas de molienda, correspondiendo a partículas cuyas estructuras cristalinas se encuentran menos distorsionadas, presentando por tanto intensidades mayores.

Con el fin de poder determinar la evolución que sufre el tamaño de dominio cristalino de las partículas que componen el polvo, así como las tensiones que acumula la red, se aplicó el método Williamson-Hall³⁴ a los datos extraídos de los difractogramas. La aplicación de este método da lugar a la representación de la Figura 4.76.

Se puede comprobar en la figura que para ambas aleaciones el tamaño de los dominios cristalinos disminuye a medida que avanza el tiempo de molienda. La acción de las bolas da lugar a una modificación de la red cristalina de los componentes de la aleación y lo hace de manera diferente en función de la presencia o no de estaño. La influencia de la adición de estaño a la aleación mezcla queda presente en valores incrementados del tamaño de los dominios cristalinos así como en un menor nivel de microdeformación.

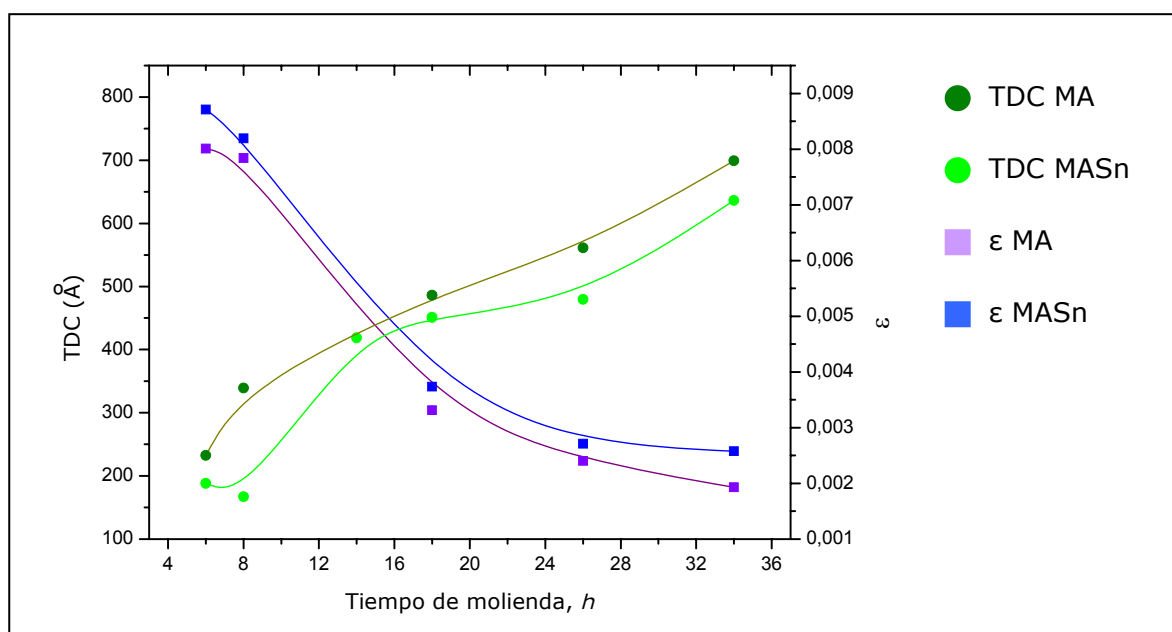


Figura 4.76. Evolución del tamaño de dominio cristalino y de las microdeformaciones con el tiempo de molienda para la aleación Alumix 123 + Sn y Alumix 123.

El estaño actúa soldándose a las partículas de aluminio, evitando que siga la deformación al comienzo de la molienda y, por tanto, el número de las nuevas dislocaciones y defectos que se acumulan en la estructura es menor. Como consecuencia, al final del proceso de molienda, el tamaño de los dominios cristalinos que forman los distintos granos de la aleación que incluye estaño en su composición es mayor comparado con el tamaño que presentan estos dominios en el caso de la aleación mezclada.

Las microdeformaciones representan las tensiones que va acumulando el sistema a medida que aumenta la cantidad de defectos en la red por la acción de las colisiones polvo-bolas. Ambas aleaciones experimentan un aumento de las microdeformaciones con el tiempo de molienda, pero estas son menores en el caso de la aleación base con estaño, posiblemente debido a que la primera etapa de deformación es más corta que para la aleación sin estaño y al hecho de que parte de la energía de molienda es absorbida por la presencia del estaño, de elevada ductilidad.

Si se calcula el cociente entre los picos de mayor intensidad de los difractogramas obtenidos a lo largo del tiempo que dura la molienda, se obtiene la representación de la Figura 4.77.

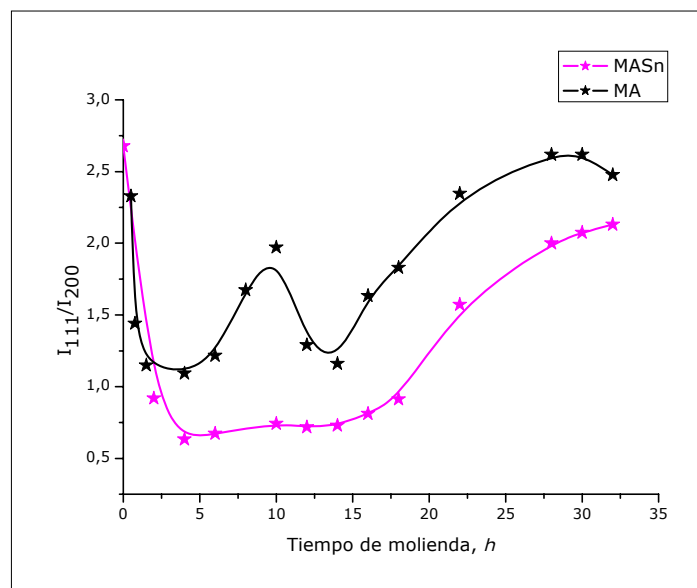


Figura 4.77. Relación de las intensidades de los dos picos principales con el tiempo de molienda de las aleaciones Alumix y Alumix 123+Sn.

Al igual que para la aleación mezcla, la curva del cociente de intensidades presenta una tendencia parecida, aunque menos pronunciada, a la evolución de la

densidad aparente. En ella se puede ver como durante las primeras horas de molienda el cociente de intensidades de MASn decrece, presentando una menor disminución en el tiempo si se compara con la aleación base sin estaño. La disminución del cociente de intensidades se debe a que, sin olvidar que los valores de las intensidades están disminuyendo desde que comienza la molienda, los valores de las intensidades del plano (1 1 1) decrecen de manera más pronunciada que los valores de las intensidades correspondientes al plano (2 0 0), lo que significa que las partículas se deforman de manera preferente con respecto al plano (1 1 1) identificando estas primeras horas en el predominio en la etapa de la deformación plástica.

La disminución del cociente de intensidades de la aleación mezcla con estaño (MASn) presenta menor pendiente y alcanza valores más bajos que el cociente de intensidades de la aleación mezcla (MA).

El cambio de pendiente producido a partir de las cuatro horas de molienda corresponde con el cambio del proceso dominante cuando se pasa de la etapa de deformación a la etapa de soldadura. La deformación ya no es el proceso principal, y la disminución de los valores de intensidad de los picos (1 1 1) es menos acentuada que para la etapa anterior porque, aunque hay siguen estando presentes los procesos de deformación, no son los mayoritarios.

Sin embargo, al analizar y comparar las curvas, el aspecto más destacado se encuentra en la marcada diferencia del cociente de intensidades de ambos materiales entre las 4 y las 14 horas aproximadamente. La curva relativa a aleación base MA permite identificar perfectamente las distintas etapas con los cambios de signo y pendiente de la curva de cociente de intensidades I_{111}/I_{220} . De esta forma, la etapa 1 y 3 se vinculan de una manera directa con el predominio de la deformación, siendo éste según unas direcciones preferenciales, y las etapas 2 y 4 con soldadura y fractura-soldadura aleatoria, reflejadas en una pérdida de direccionalidad y, concretamente, en la recuperación del ratio de intensidades.

La curva del cociente de intensidades de la aleación MASn muestra una fuerte caída en las primeras horas de molienda, asociada a fenómenos de deformación y vinculados, igualmente, a dirección preferencial. Sin embargo, el equilibrio en el cociente de intensidades a partir de las 4 horas revela la pérdida de direccionalidad a partir de este momento lo que justificaría nuevamente la presencia de fenómenos de soldadura propiciados por la presencia de estaño en la composición.

Los procesos de soldadura, fractura y soldadura aleatoria se presentan como un tramo ascendente en la curva de intensidades de ambas aleaciones. Este aumento del cociente de intensidades descarta que la deformación sea el proceso preferente en esta etapa.

A partir de las 30 horas de molienda, cuando se alcanza el estado estacionario, los valores del cociente de intensidades para ambas aleaciones tienden a mostrar valores estables, aunque con diferencias entre ambas, puesto que el grado de amorfización de las estructuras de las partículas es distinta en función de si se han adicionado o no trazas de estaño.

4.6. Efecto de la adición de estaño antes y después de la molienda

Tras los resultados mostrados, en este apartado se analiza la influencia de la adición del estaño de forma previa a la molienda de alta energía (aleación MASn) o bien tras la molienda (MA+Sn), con el objetivo de determinar cuál es la vía más adecuada para alcanzar los mejores valores tanto de densidad como de propiedades mecánicas una vez sinterizado.

a. Presión de compactación 300 MPa

En la Figura 4.78 se representan los valores de densidad en verde y de sinterizado de las distintas aleaciones comparadas con la aleación sin estaño (MA). Se puede observar que en ambos casos la incorporación de estaño supone un incremento de la densidad en verde con respecto a la aleación MA. Asimismo, el momento en el que se realice la adición de dicho aleante juega un papel importante, siendo lógicamente mayor la densidad en verde cuando se añade tras la molienda, debido a la menor dureza que presentan las partículas de polvo de estaño que facilitan la deformación durante la etapa de compactación.

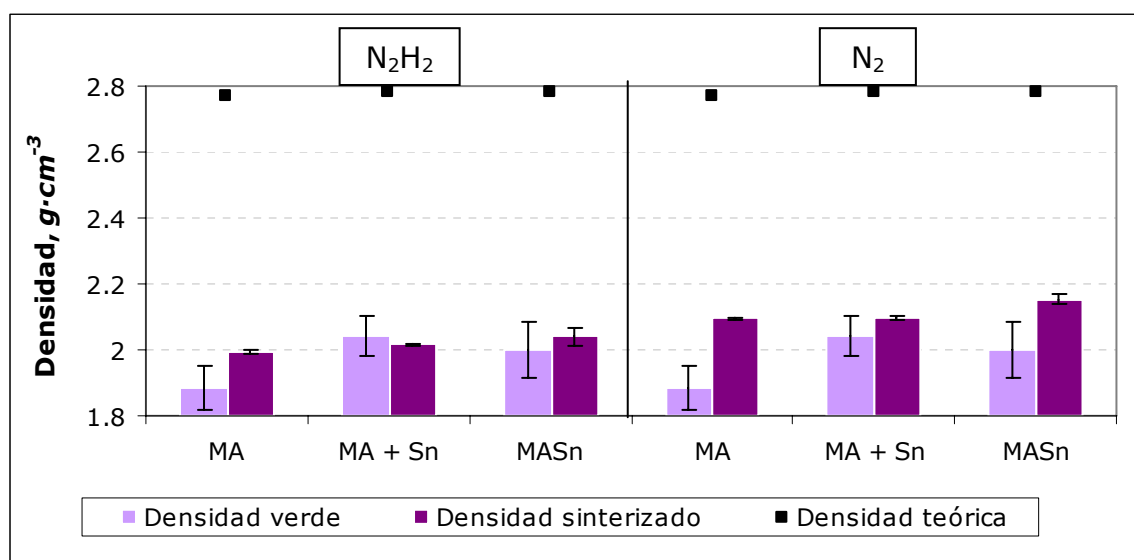


Figura 4.78. Densidades en verde y densidad del sinterizado de las aleaciones MA, MA+Sn y MASn compactadas a 300 MPa y sinterizadas a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

En lo relativo a la densidad del sinterizado, la adición de estaño vuelve a suponer una mejora, sin embargo, en este caso dicha mejora es mayor si se adiciona antes de la etapa de molienda como se explicará a continuación.

A pesar de ello, si se comparan estos valores con respecto a los que presentan tanto la aleación mezcla (M) como la prealeada (P), estos siguen siendo considerablemente menores (Fig. 4.1). Por tanto, a esta presión de compactación, y pese a conseguir una mejora en la densidad, esta no es suficiente para alcanzar valores, ya sea en verde como una vez sinterizados, del rango de los que se obtienen para cualquiera de las aleaciones base. Así, ninguna de las aleaciones cuyo polvo se haya obtenido a través de molienda de alta energía presenta un valor de densidad relativa en verde superior al 80% (Tabla 4.17).

Tabla 4.17. Densidad relativa en verde y del sinterizado de las aleaciones MA, MA+Sn y MASn compactadas a 300 MPa sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

Aleación		Densidad relativa, %		
		Verde	Sinterizado N_2H_2	Sinterizado N_2
Alumix 123 MA	MA	68.1 ± 1.4	71.9 ± 0.5	75.7 ± 0.3
Alumix 123 MA + Sn	MA + Sn	73.5 ± 0.4	72.6 ± 0.1	75.5 ± 0.1
(Alumix 123 + Sn) MA	MASn	71.0 ± 0.5	73.4 ± 0.9	77.5 ± 5.5

Como ocurre con la aleación MA, la elevada dureza del polvo de partida limita en gran medida su capacidad de deformación y, pese a que la molienda favorece los fenómenos de difusión y el avance de la sinterización, probablemente las propiedades mecánicas, y en concreto la resistencia a flexión del material, acusarán los bajos valores de densidad obtenidos incluso tras la incorporación de estaño.

Es importante destacar que, excepto para la aleación MA+Sn sinterizada en N_2H_2 , el resto de las aleaciones presenta un valor de densidad del sinterizado mayor que la densidad en verde lo que se refleja en valores positivos de densificación (Fig. 4.79).

En base a estos resultados la adición de estaño parece no tener un efecto tan positivo como se esperaba en la densificación de las aleaciones, ya que en ningún caso se supera la densificación de la aleación MA.

El aspecto clave a destacar es la influencia del momento en el que se adiciona estaño a la aleación. Se ha comprobado que cuando el estaño se incorpora previamente a la molienda, se alcanzan valores de densidad del sinterizado más

altos. Esto podría estar relacionado con que ni el cobre ni el estaño están como partículas libres tras la molienda.

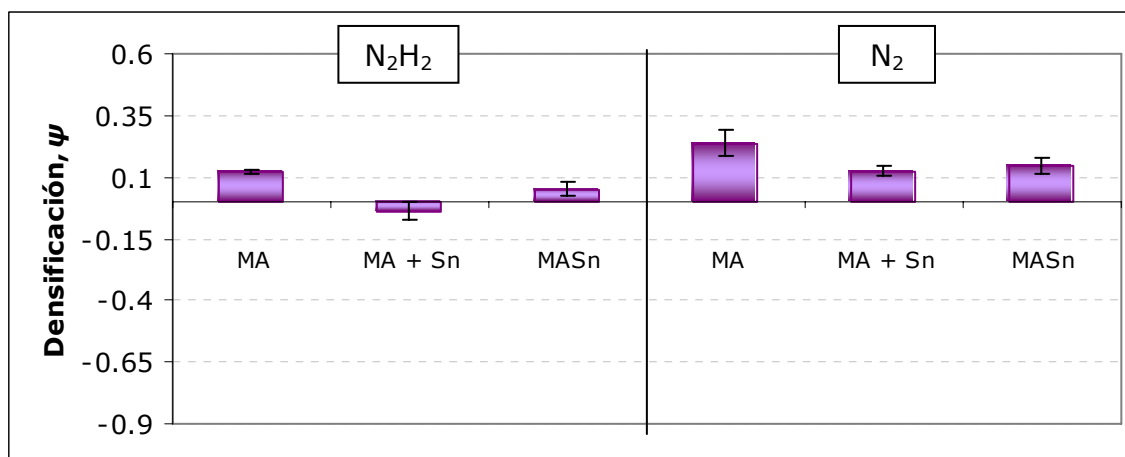


Figura 4.79. Densificación de las aleaciones MA, MA+Sn y MASn compactadas a 300 MPa y sinterizadas a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

Por ello, cuando se alcanza la temperatura de sinterización, los líquidos que provengan de la fusión del estaño y del eutéctico aparecen en el interior de las partículas de aluminio, con lo que se propiciará el contacto entre ambos desde su aparición, a diferencia de lo que ocurre en el caso de la aleación MA+Sn. En este caso, el estaño líquido permanece en el exterior de las partículas y no entra en contacto con el líquido eutéctico hasta que, tras formarse en el interior de las partículas, salga al exterior de las mismas, de modo que el contacto entre ambos líquidos se producirá más tarde en el tiempo comparado con la aleación anterior y, como consecuencia, el tiempo durante el que ambos líquidos están en contacto es menor; lo que se podría reflejar en un menor avance de la sinterización y finalmente es un menor valor del parámetro de densificación. El incremento en la densidad en verde por la adición de estaño, unido a un positivo valor de densificación, hace que los valores de la densidad relativa del sinterizado para el caso de la aleación MASn sean consecuentemente los mejores.

A continuación se representan los resultados de resistencia a flexión y dureza de las aleaciones (Fig. 4.80). Los valores de resistencia a flexión no presentan diferencias importantes tras la adición de estaño; únicamente la aleación MASn sinterizada en N_2 presenta un valor ligeramente mayor con respecto al resto de las aleaciones. Esta aleación es además la que presenta el valor más alto de densidad en verde y de densificación. En relación a la dureza, la adición de estaño

si que supone una mejora, siendo de nuevo la aleación MASn sinterizada en N_2 la que alcanza el valor máximo.

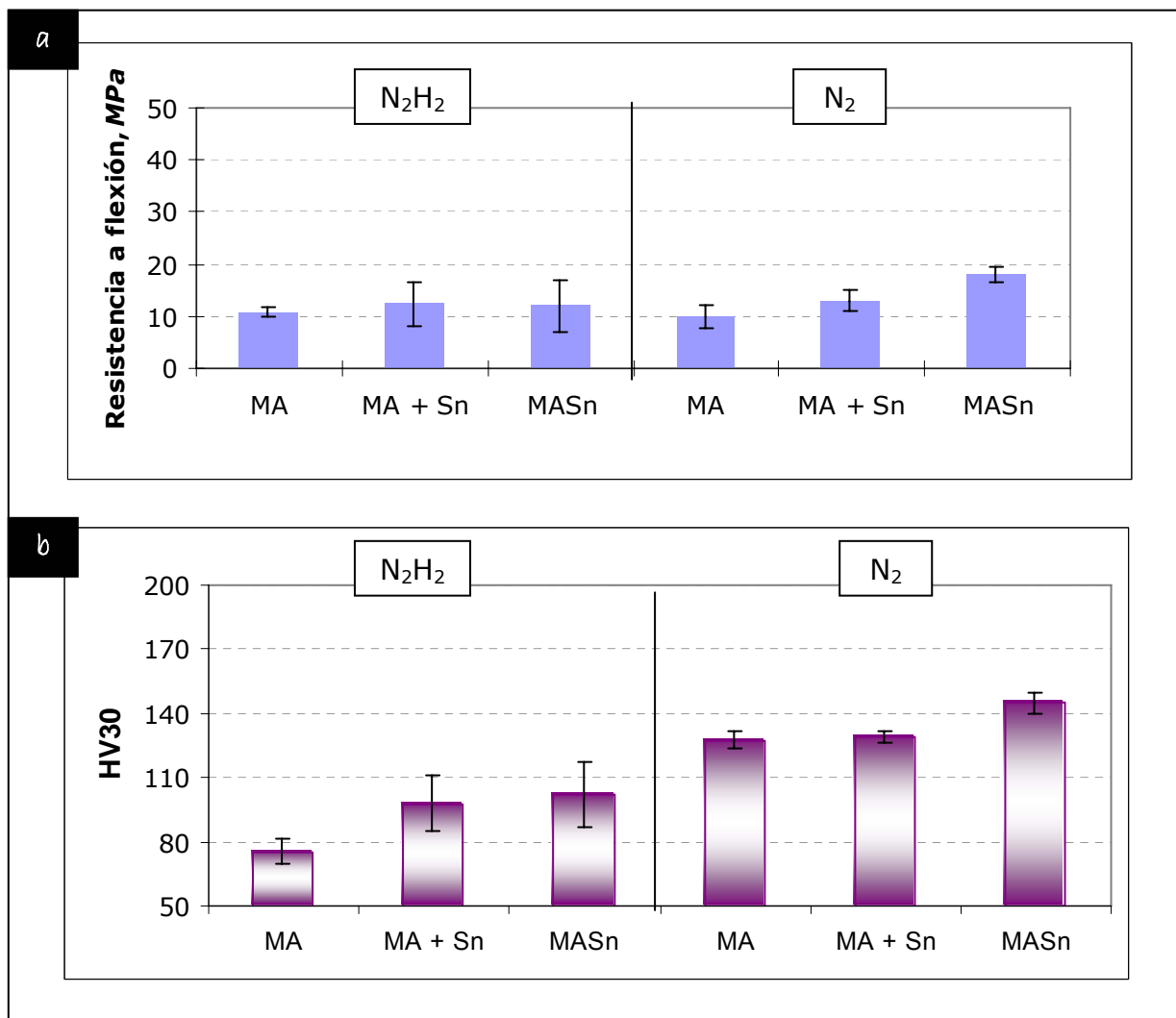


Figura 4.80. (a) Resistencia a flexión y (b) dureza de las aleaciones MA, MA+Sn y MASn compactadas a 300 MPa y sinterizadas a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

No obstante, la influencia más significativa en el caso de la dureza es la ejercida por la atmósfera de sinterización que provoca un fuerte incremento en todas las aleaciones cuando se realiza N_2 , llegando a pasar de 102 a 145 HV30 en el caso de la aleación MASn.

Las microestructuras recogidas en la Figura 4.81, reflejan que sólo se pueden encontrar diferencias significativas en la aleación MASn sinterizada en N_2 (Fig. 4.81 f) con respecto a la aleación MA. En su microestructura, los límites de partícula son más difíciles de apreciar y la sinterización parece más avanzada. Este análisis cualitativo se confirma con los valores de porosidad reflejados en la Tabla 4.18.

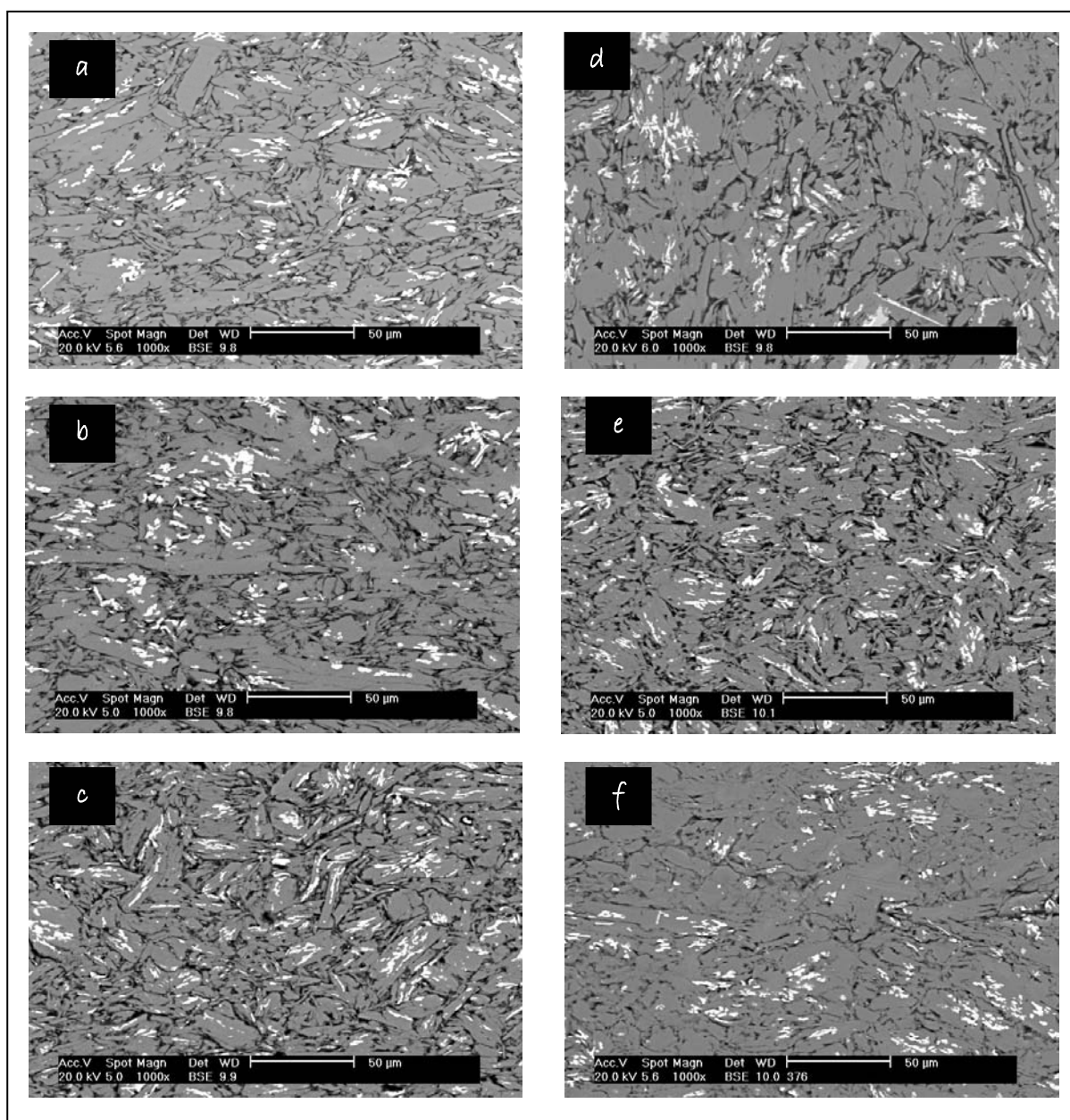


Figura 4.81. Microestructuras de las aleaciones (a) MA (b) MA+Sn y (c) MASn compactadas a 300 MPa y sinterizadas a 590° durante 60 minutos en N_2H_2 , y (d), (e), (f) en N_2 .

Estos valores muestran numéricamente que la adición de estaño supone una pequeña disminución de la porosidad, y esa disminución es un poco más acusada cuando el estaño se ha adicionado antes de la molienda y se ha sinterizado en N_2 . Estos resultados son coherentes con todos los valores obtenidos hasta este momento.

En ninguna de las microestructuras se distingue el estaño libre, sin embargo las zonas ricas en cobre son de mayor tamaño cuando se adiciona estaño. Con los porcentajes de porosidad de la Tabla 4.18, y comparando tanto las

microestructuras como la distribución de los tamaños de los poros (Fig. 4.81, 4.82 y 4.83) sí se aprecia diferencia entre las aleaciones.

Tabla 4.18. Porosidad de las aleaciones MA, MA+Sn y MASn compactadas a 300 MPa.

Aleación		Porosidad, %	
		N ₂ H ₂	N ₂
Alumix 123 MA	MA	6.51 ± 0.08	6.34 ± 0.05
Alumix 123 MA+Sn	MA+Sn	6.42 ± 0.05	6.32 ± 0.07
(Alumix 123+Sn) MA	MASn	6.20 ± 0.03	6.14 ± 0.04

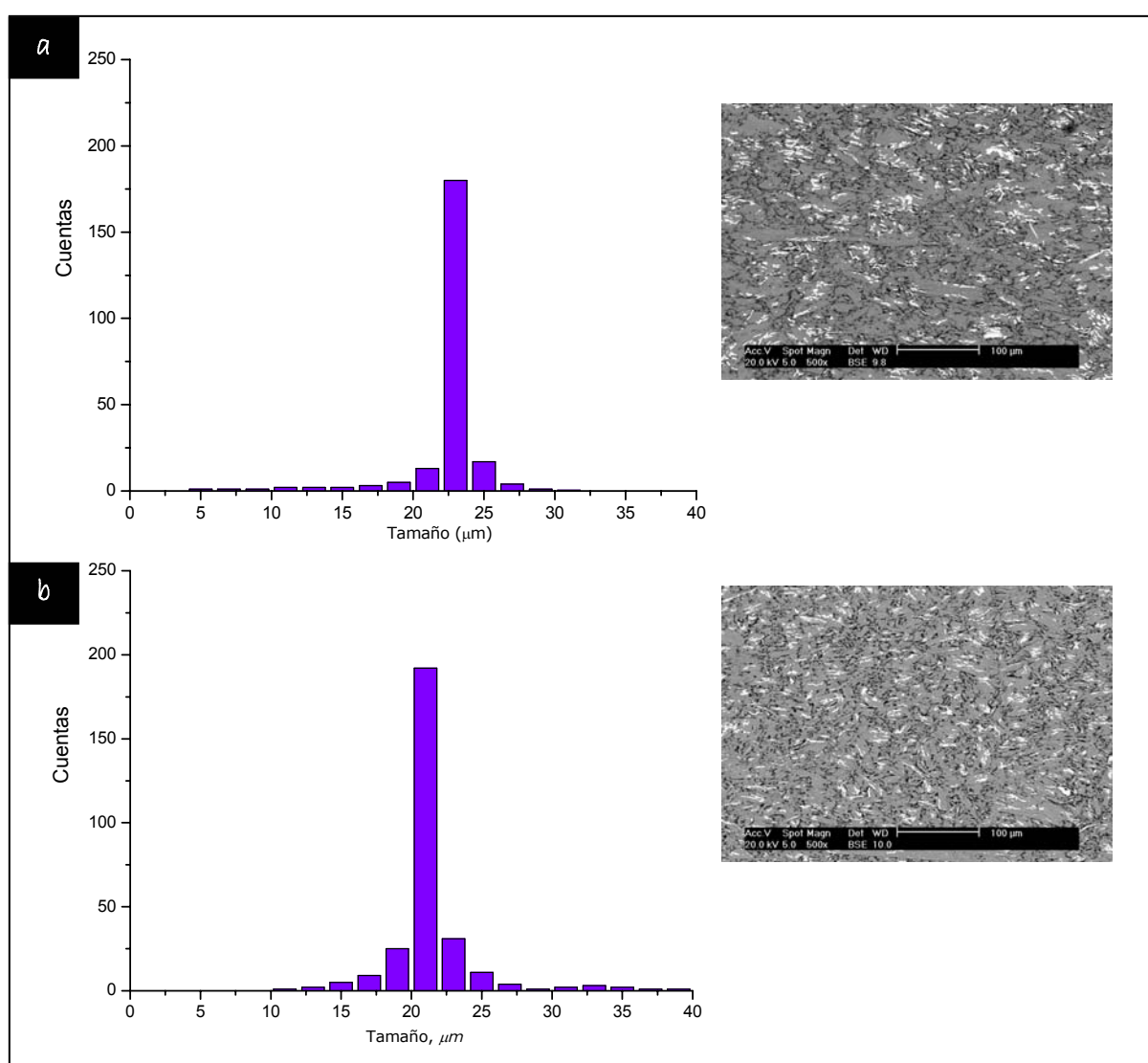


Figura 4.82. Distribución del tamaño de los poros de la aleación MA+Sn compactada a 300 MPa y sinterizada a 590° durante 60 minutos en (a) N₂H₂ y (b) N₂.

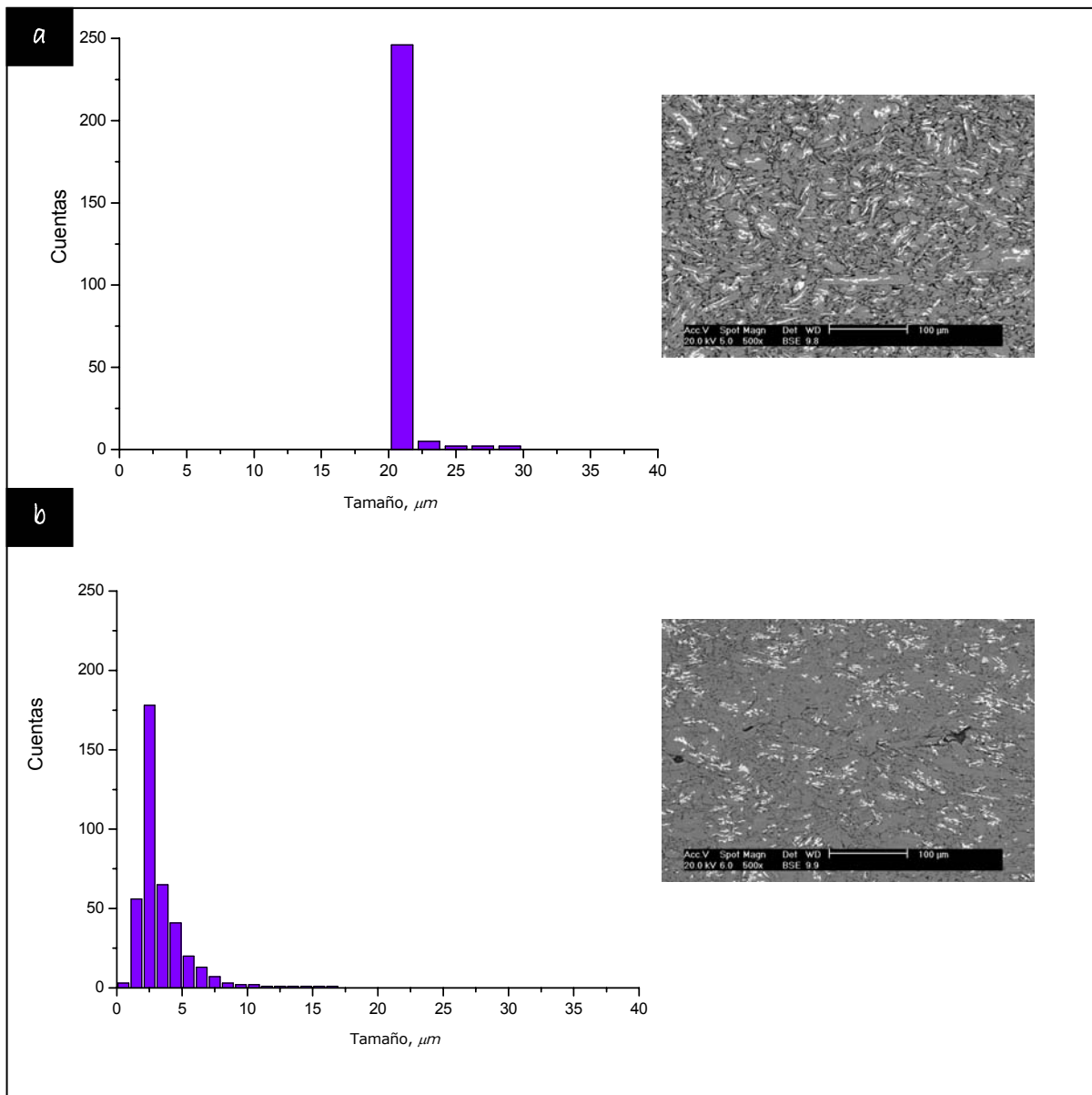


Figura 4.83. Distribución del tamaño de los poros de la aleación MASn compactada a 300 MPa y sinterizada a 590° durante 60 minutos (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

La principal diferencia destacable si se comparan las curvas correspondientes a la aleación MA+Sn y MASn en N_2H_2 (Fig. 4.82 y Fig. 4.83) es que la distribución de tamaños es gaussiana centrada aproximadamente a 23 μm en el caso de la aleación MA+Sn mientras que la aleación MASn presenta una distribución asimétrica con un máximo en torno a 20 μm y pequeñas fracciones de mayor tamaño.

Sin embargo, cuando se emplea N_2 , las aleaciones presentan distribución de porosidad completamente distintas. Las diferencias se muestran en primer lugar en la fuerte disminución del tamaño medio del poro que se reduce hasta 2 μm en el caso de la aleación MASn frente a 22 μm de la MA+Sn. La distribución asimétrica

en el caso de la porosidad de la MASn refleja que el máximo se encuentra además en este pequeño valor. De este modo, esta aleación presenta una distribución de tamaños muy diferente al resto de las aleaciones, no sólo comparada con la MA+Sn sino con la distribución de porosidad que esta misma aleación presenta cuando es sinterizada en N_2H_2 donde el mayor porcentaje de porosidad se encontraba en 20 μm y podría explicar el ligero incremento de resistencia a flexión obtenido, que está directamente relacionado con el valor de densidad alcanzado.

Los resultados obtenidos evidencian la influencia del momento de adición de estaño, y sus beneficios cuando se incorpora de forma previa a la molienda, ya que sinterizando en N_2 supone un incremento de los valores de densidad, resistencia a flexión y dureza, así como una disminución de la porosidad con respecto a la aleación MA. Sin embargo, y como se ha comentado al inicio de este apartado, el incremento no es suficiente para alcanzar los resultados que se obtienen con las aleaciones base mezcla (M) o prealeada (P).

b. Presión de compactación 700 MPa

Como se puede ver en la Figura 4.84, al aumentar la presión de compactación, los valores de densidad, tanto en verde como del sinterizado experimentan un incremento. Pese a ello, y a esta presión de compactación, los valores de densidad relativa en verde de las aleaciones base (mezcla o prealeada) superan el 90% mientras que estas aleaciones no sobrepasan el 82%, como se verá a continuación.

En relación a los valores de densidad en verde, se ha podido observar que a 300 MPa la adición de estaño incrementa la compresibilidad de la aleación MA. Sin embargo, cuando se compacta a mayor presión, la adición o no de estaño, y cuando se realice (antes o después del proceso de molienda de alta energía) ya no es una variable que influya de manera determinante en los valores obtenidos puesto que, para las tres aleaciones representadas en la Figura 4.84, las diferencias en los valores alcanzados no superan el 1%.

Una vez consolidadas las aleaciones, todos los valores de densidad del sinterizado superan a los obtenidos en verde, siendo mayores los valores cuando se sinteriza en N_2H_2 , a diferencia de lo que ocurría cuando se compactaba a 300 MPa. Este comportamiento ya se observó para la aleación MA (Fig. 4.56).

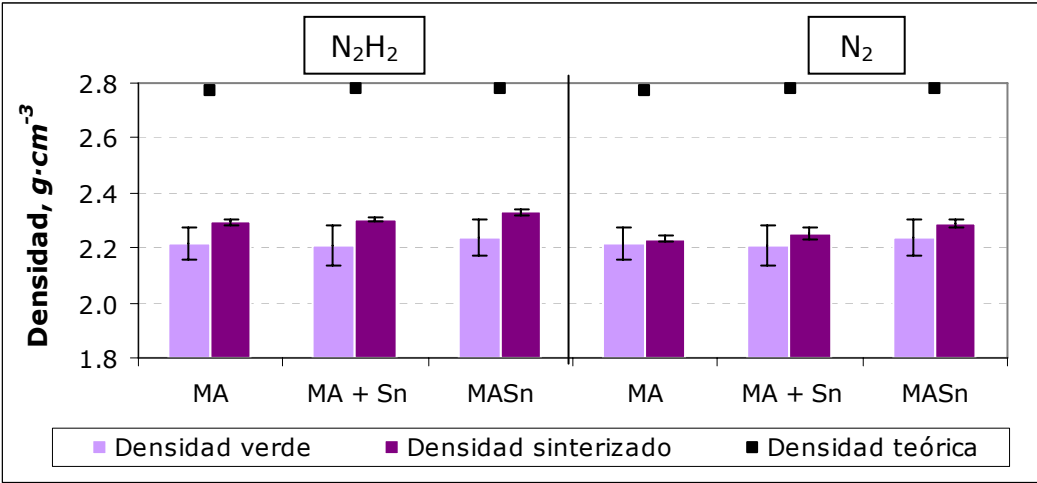


Figura 4.84. Densidad en verde y densidad del sinterizado de las aleaciones MA, MA+Sn y MASn compactadas a 700 MPa, y sinterizadas a 590°C durante 60 minutos en N₂H₂ y N₂.

Sin embargo, si estas diferencias se analizan expresando los resultados anteriores como densidad relativa (Tabla 4.19), se puede comprobar que en ningún caso, los valores obtenidos en ambas atmósferas superan un 2%.

Tabla 4.19. Densidad relativa en verde y del sinterizado de las aleaciones MA, MA+Sn y MASn compactadas a 300 MPa y 700 MPa y sinterizadas a 590°C durante 60 minutos en N₂H₂ y N₂.

Aleación		Densidad relativa, %		
		Verde	Sinterizado N ₂ H ₂	Sinterizado N ₂
		300 MPa	300 MPa	300 MPa
Alumix 123 MA	MA	68.1 ± 1.4	71.9 ± 0.5	71.7 ± 0.3
Alumix 123 MA + Sn	MA + Sn	73.5 ± 0.4	72.6 ± 0.1	75.5 ± 0.1
(Alumix 123 + Sn) MA	MASn	71.0 ± 0.5	73.4 ± 0.9	77.5 ± 5.5
		700 MPa	700 MPa	700 MPa
Alumix 123 MA	MA	80.1 ± 1.2	82.9 ± 0.5	80.6 ± 0.4
Alumix 123 MA + Sn	MA + Sn	79.5 ± 0.8	82.9 ± 0.2	81.0 ± 0.3
(Alumix 123 + Sn) MA	MASn	80.5 ± 0.4	83.8 ± 0.4	82.4 ± 0.6

En la Tabla 4.19 también se aprecia que las diferencias entre las distintas aleaciones en función de la atmósfera de trabajo son mayores cuando se trabaja con una presión de compactación menor. Podría decirse que, pese a que existen diferencias en función de la atmósfera de trabajo, estas son menores cuanto mayor es la presión de compactación. A través de la densificación también se puede observar esta misma tendencia, como se muestra en la Figura 4.85.

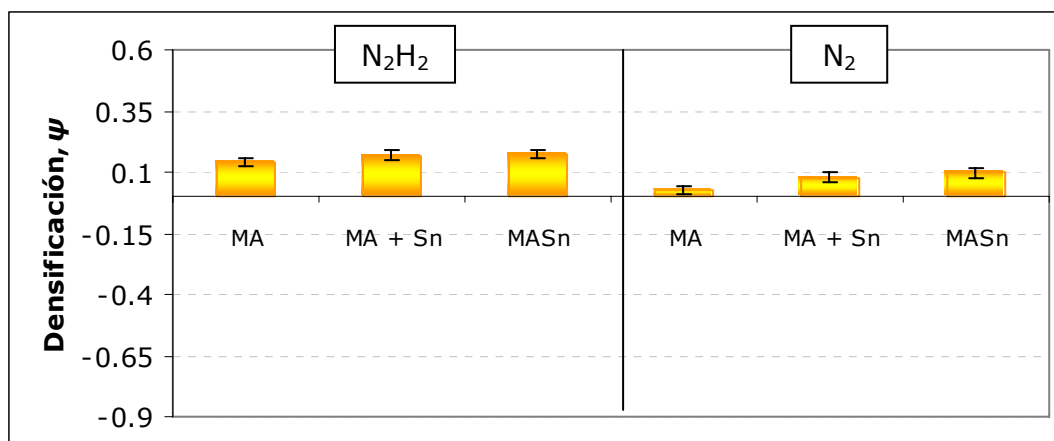


Figura 4.85. Densificación de las aleaciones MA, MA+Sn y MASn compactadas a 700 MPa y sinterizadas a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

En la Figura 4.85 destaca en primer lugar que, pese a las diferencias encontradas dependiendo de la atmósfera de trabajo, todos los valores de densificación son positivos, favorecidos posiblemente, como se ha visto en casos anteriores, por los bajos valores de densidad en verde.

Además, la adición de trazas de estaño nuevamente da lugar a un incremento de los valores de densificación por encima del valor de la aleación MA, independientemente del tipo atmósfera empleada. Este comportamiento es opuesto al observado cuando se emplea una presión de compactación de 300 MPa, ya que en ningún momento se mejoró la densificación de la aleación MA. No obstante, las dos presiones de compactación presentan en común que los mayores beneficios se obtienen cuando la adición de estaño se realiza antes de las moliendas.

La Figura 4.85 pone igualmente de manifiesto que la sinterización de estos materiales en N_2 no favorece la densificación de los mismos, lo que hace que se confirme la influencia de la atmósfera de la sinterización.

Como se muestra en la Figura 4.86, el aumento de la presión de compactación da lugar a mejores valores de resistencia a flexión. Los valores son mucho mayores cuando se emplea N_2H_2 , como cabría esperar a partir de los resultados de densidad del sinterizado y densificación mostrados anteriormente (Figura 4.84, 4.85).

Al igual que se vio para los valores de densificación, el momento en el que adiciona estaño sigue influyendo en los valores de resistencia a flexión. Sea cual sea la atmósfera de trabajo, se obtienen mayores valores cuando se añade previamente a la molienda.

Podría por tanto decirse que, al combinar el aumento de la presión de compactación y la adición de estaño antes de la molienda, se ha conseguido una importante mejora de los valores de la resistencia a flexión. Sin embargo, pese a esta importante mejora observada, no se consigue alcanzar el 50% del valor que presenta la aleación base mezcla.

Por otro lado, al analizar los valores de dureza, las aleaciones que incorporan estaño presentan en general durezas ligeramente superiores comparadas con la aleación MA (Fig. 4.86). A diferencia de lo ocurrido con la resistencia a flexión, para la dureza la influencia de las distintas atmósferas en las que tiene lugar la sinterización, no es tan marcada.

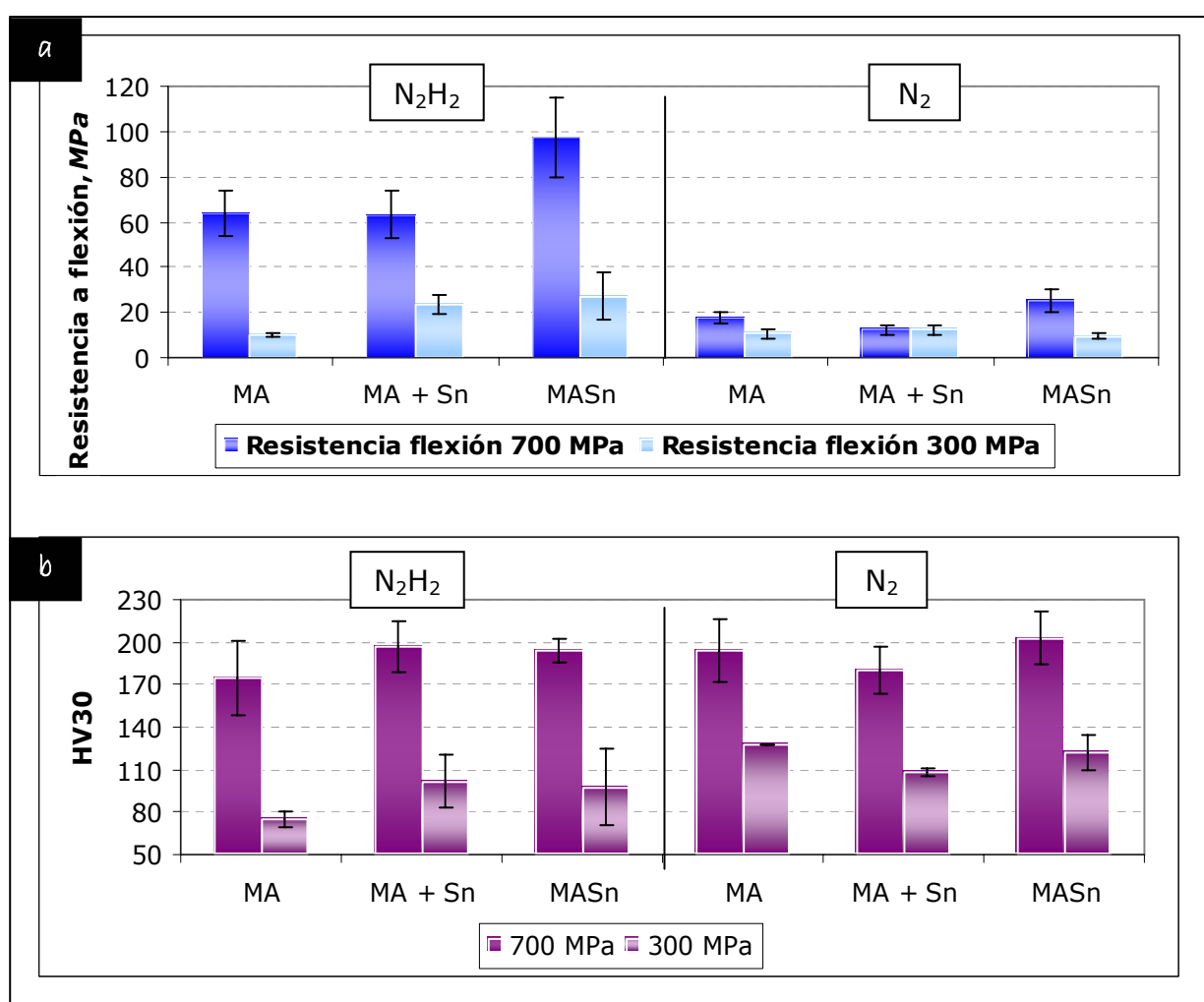


Figura 4.86. (a) Resistencia a flexión y (b) dureza de las aleaciones MA, MA+Sn y MASn compactadas a 300 MPa y sinterizadas a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

Analizando las microestructuras de las distintas aleaciones recogidas en la Figura 4.87 no se aprecian importantes diferencias microestructurales en función de la adición de estaño o de la atmósfera de sinterización.

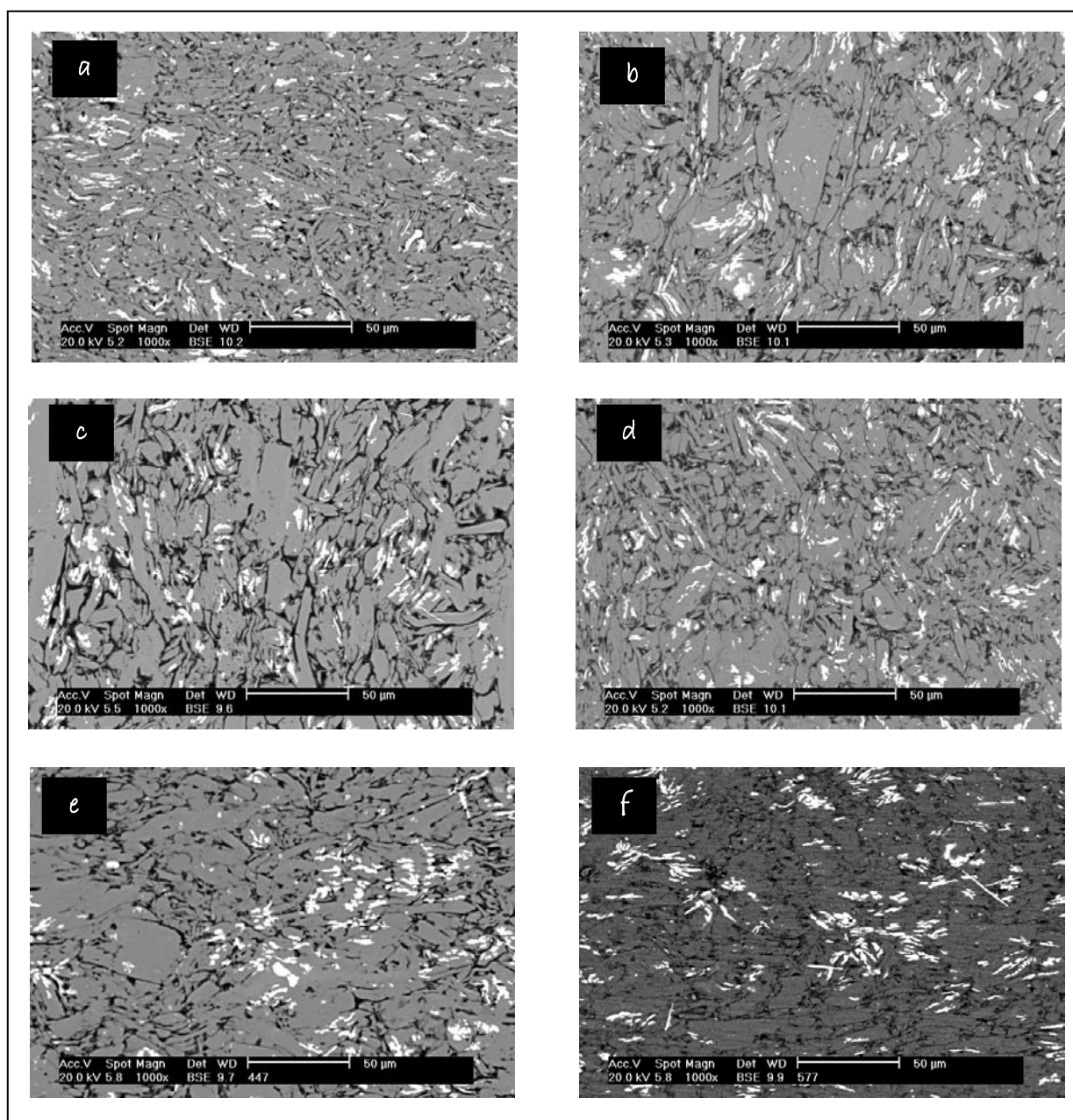


Figura 4.87. Microestructuras de las aleaciones (a) MA, (c) MA + Sn y (e) MASn compactadas a 700 MPa y sinterizadas a 590° durante 60 minutos en N_2H_2 , y (b), (d), (f) en N_2 , respectivamente.

La aleación MASn se diferencia principalmente de la aleación MA+Sn en la mejor distribución de las zonas ricas en cobre y en que se hace más difícil identificar los límites de partículas.

Estas microestructuras presentan una distribución de las zonas ricas en cobre muy similar y además se pueden identificar en la microestructura pequeñas zonas donde parece que la sinterización está más avanzada.

Los valores de porosidad de la Tabla 4.20 muestran que las mayores diferencias con respecto a la aleación MA las presenta la aleación MASn sinterizada

en N_2H_2 , resultado que era de esperar en función de los valores obtenidos de densidad y resistencia a flexión.

Tabla 4.20. Porosidad de las aleaciones MA, MA+Sn y MASn compactadas a 700 MPa.

Aleación		Porosidad, %			
		300 MPa		700 MPa	
Aleación/Porosidad (%)		N_2H_2	N_2	N_2H_2	N_2
Alumix 123 MA	MA	6.51 ± 0.08	6.34 ± 0.05	6.09 ± 0.06	6.22 ± 0.03
Alumix 123 MA+Sn	MA+Sn	6.42 ± 0.05	6.32 ± 0.07	6.05 ± 0.03	6.18 ± 0.04
(Alumix 123+Sn) MA	MASn	6.20 ± 0.03	6.14 ± 0.04	5.83 ± 0.08	6.12 ± 0.06

Sin embargo, y pese a las diferencias existentes en función de la atmósfera de sinterización y del momento en el que se incorporan las trazas de estaño, las máximas diferencias con respecto a la aleación MA en cuanto a porosidad son sólo de un 2%, lo que resulta perfectamente coherente con los valores de densidad relativa presentados en la Tabla 4.19.

A continuación en las Figuras 4.88 y 4.89 se presenta un detalle de una microestructura y la distribución del tamaño de los poros de las aleaciones. Tanto la microestructura como la distribución del tamaño de los poros de la aleación MA+Sn presentan ciertas diferencias con respecto a la aleación MASn cuando se sinteriza en N_2H_2 .

Ninguna de las aleaciones presenta una distribución simétrica de la porosidad. El análisis de la distribución confirma que la aleación MASn presenta un tamaño de poros menor, en torno a las $2.5 \mu m$ en N_2H_2 , como se apreciaba en su microestructura, mientras que la aleación MA+Sn presenta su máximo en el tamaño de la porosidad de $25 \mu m$.

No se aprecia una diferencia importante en el tamaño de poro para la aleación MA+Sn, en función de la atmósfera, aunque el máximo porcentaje de porosidad pasa de estar en $25 \mu m$ a $21 \mu m$ cuando se sinteriza en N_2 .

Mucho más importante es la reducción en el tamaño de porosidad que experimenta la aleación MASn cuando se sinteriza en N_2H_2 con respecto a N_2 (Fig. 4.89) ya que como se ha indicado antes, el máximo de porosidad se encuentra en torno a las $2.5 \mu m$.

Este resultado justifica el fuerte crecimiento de la resistencia a flexión que muestra esta aleación (Fig. 4.86) alcanzando los 100 MPa en N_2H_2 en comparación a los 300 MPa que se ha obtenido cuando se sinteriza en N_2 .

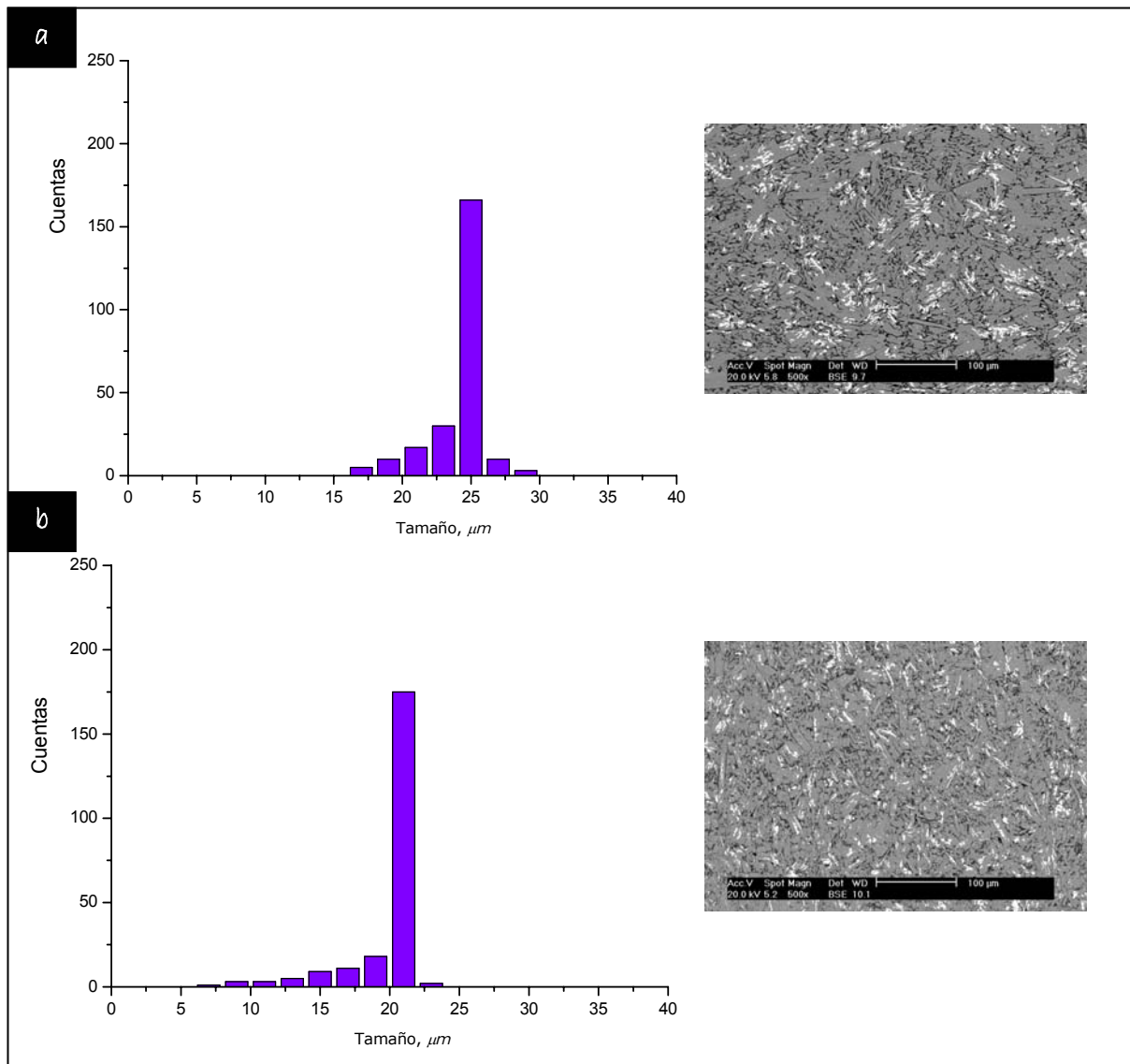


Figura 4.88. Distribución del tamaño de los poros de la aleación MA+Sn compactada a 700 MPa y sinterizada a 590° durante 60 minutos en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

No hay por tanto diferencias importantes en los tamaños de la porosidad cuando ambas aleaciones son sinterizadas en N_2 . Las distribuciones presentan la misma forma asimétrica, con un máximo situado entre 20-25 μm y con fracciones de poros de tamaño menor.

Sin embargo, en base a los resultados expuestos, la incorporación de las trazas de estaño a las aleaciones que están formadas por polvo obtenido vía molienda de alta energía, no es una medida lo suficientemente efectiva para lograr valores de densidad o propiedades mecánicas que puedan ser equiparables a los valores que presentan las aleaciones base, ya sea la aleación mezcla o prealeada.

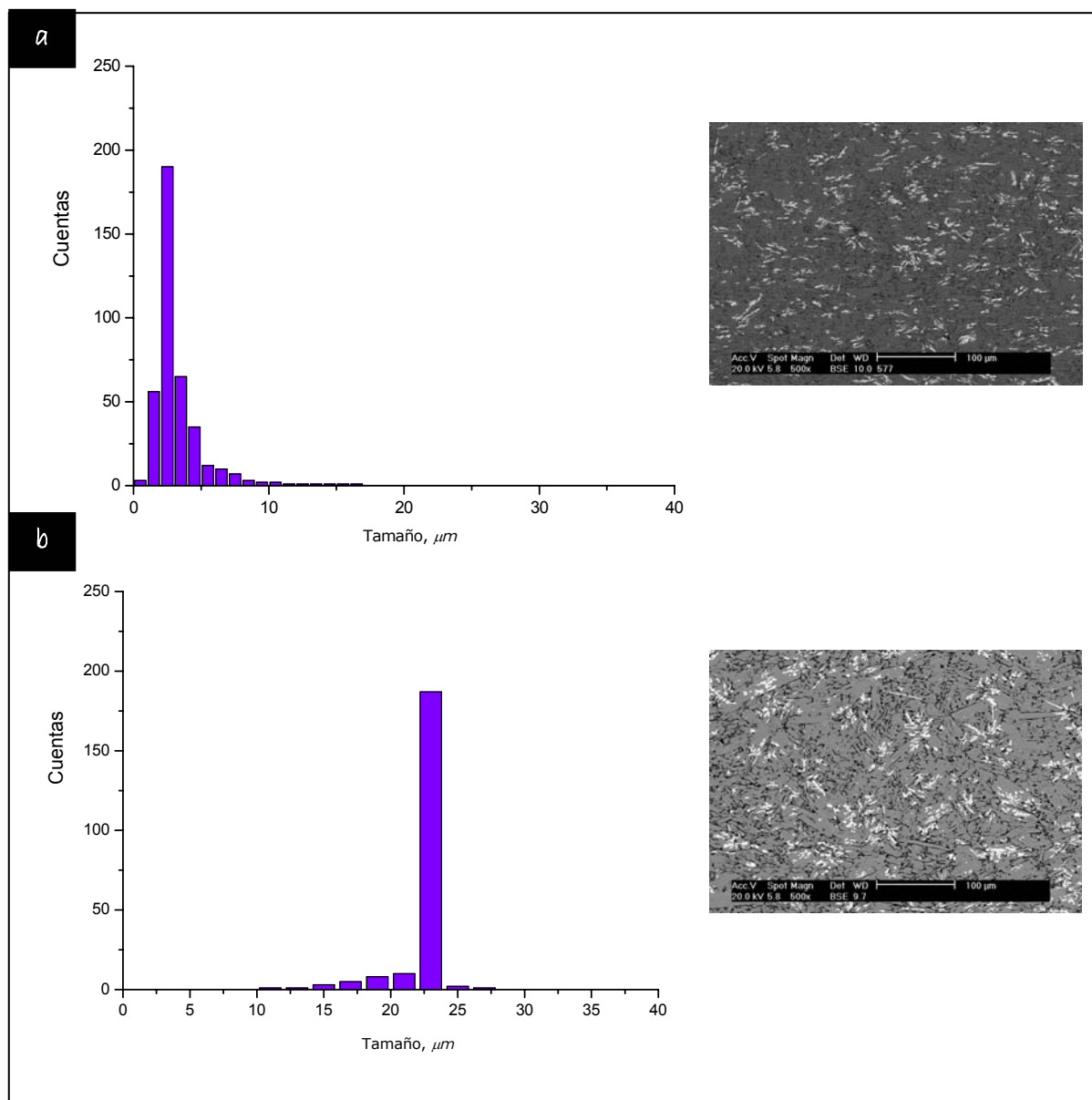


Figura 4.89. Distribución del tamaño de los poros de la aleación MASn compactada a 700 MPa y sinterizada a 590° durante 60 minutos en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

4.7. Mezcla de pequeñas cantidades de aleación base con un polvo obtenido vía molienda de alta energía

Con objeto de mejorar los resultados obtenidos se planteó la mezcla del polvo fabricado por molienda de alta energía con distintos porcentajes de aleación base mezcla sin alear. Con la adición de la aleación mezcla sin moler se pretende mejorar la capacidad de deformación del material, tratando de alcanzar valores de densidad en verde mayores, intentando mantener los altos valores de densificación que ofrece el polvo aleado mecánicamente.

De las aleaciones cuyo polvo se ha obtenido a través de molienda, la que presenta mejores valores, tanto de densidad como de propiedades mecánicas, es la aleación donde la adición de estaño se realiza de forma previa a la molienda (MASn), y por tanto, se seleccionó para ser mezclada con la aleación base (M).

Las condiciones en las que se realizó la compactación y posterior sinterización son las que se resumen en la Tabla 4.21. Se ha seleccionado la mayor presión de compactación y una atmósfera mezcla de gases puesto que con estas condiciones se obtuvieron los mejores valores en el apartado anterior.

Tabla 4.21. Condiciones para la consolidación de la mezcla de aleaciones

% de aleación base adicionado	5, 10, 15
Presión de compactación, MPa	700
Atmósfera de sinterización	N ₂ H ₂

Los valores de densidad tanto en verde como del sinterizado son los que se presentan en la Figura 4.90.

Comenzando por los valores de densidad en verde, se comprueba en la Figura 4.90 que estos lógicamente van creciendo a medida que lo hace el contenido en aleación base. La adición de aleación mezcla mejora la compresibilidad de la aleación al tener mayor capacidad de deformación, permitiendo que se alcancen valores mucho mayores a medida que se aumenta la cantidad adicionada.

En el caso de los valores de densidad del sinterizado, en todos los casos son mayores que los obtenidos en verde. Además, estos valores se van incrementando a medida que lo hace el contenido en aleación base, aunque la diferencia entre los valores verde y sinterizado es menor cuando la cantidad de aleación mezcla que se

va añadiendo es mayor, como se verá más claramente reflejado en los valores de densificación.

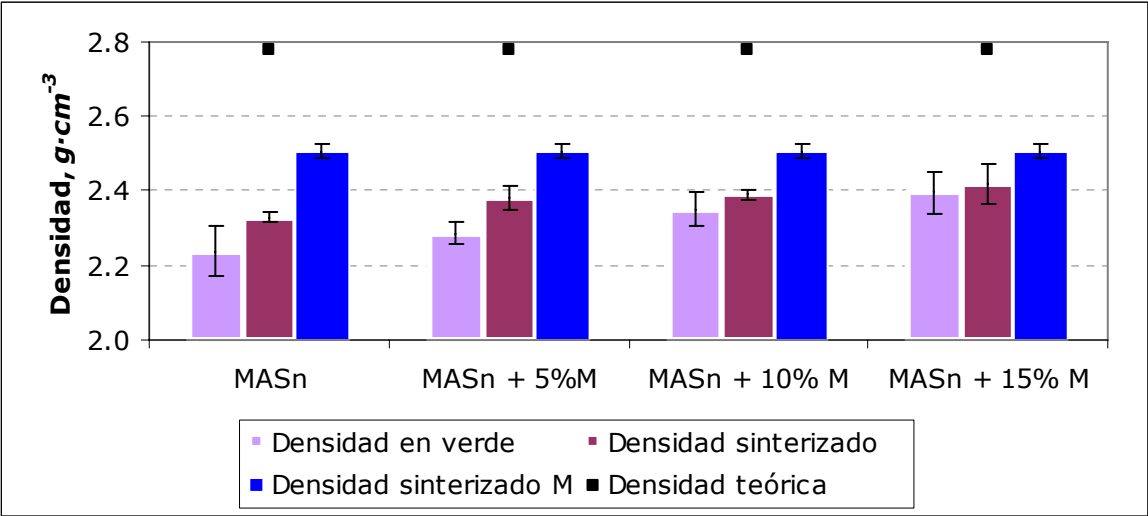


Figura 4.90. Densidad en verde y densidad del sinterizado de las aleaciones MASn+x%M compactadas a 700 MPa y sinterizadas en N₂H₂.

Tras adicionar un 15% de aleación base, el valor de densidad del sinterizado es sólo un 4% menor que el presentado por la aleación base mezcla (M) sinterizada en esas condiciones.

En la Tabla 4.22 se resumen los valores de las densidades relativas en verde y del sinterizado comparados con la aleación base (M).

Tabla 4.22. Densidad relativa en verde y del sinterizado de las aleaciones MASn+x% M compactadas a 700 MPa y sinterizadas en N₂H₂.

Aleación		Densidad relativa, %	
		Verde	Sinterizado N ₂ H ₂
Alumix 123	M	94.8 ± 1.7	90.5 ± 0.4
(Alumix 123 + Sn) MA	MASn	80.5 ± 0.4	83.8 ± 0.4
(Alumix 123 + Sn) MA + 5% Alumix 123	MASn+5%M	82.2 ± 0.6	85.7 ± 0.7
(Alumix 123 + Sn) MA + 10% Alumix 123	MASn+10%M	84.6 ± 0.5	86.2 ± 0.3
(Alumix 123 + Sn) MA + 15% Alumix 123	MASn+10%M	86.9 ± 0.7	87.1± 0.2

Los valores de densidad relativa en verde muestran que el mayor valor, alcanzado con un 15% de aleación base (M), se separa solamente un 8% del valor que presenta la aleación base mezcla. Además, se puede comprobar que la densidad del sinterizado no aumenta tan rápidamente o no se ve tan beneficiada tras la adición de aleación mezcla como lo hace la densidad en verde. Lógicamente

esto puede explicarse a través de la acción conjunta de dos fenómenos beneficiosos. La mayor compresibilidad del polvo base incrementa la densidad en verde y la mayor densificación del polvo aleado mecánicamente actúa durante la sinterización sobre un compacto más denso. La influencia, por tanto, de una mayor capacidad de densificación es menor pero se parte de una mayor densidad en verde que permite obtener una mayor densidad del sinterizado.

En la Figura 4.91 se presentan los valores de densificación, observando en ellos una tendencia distinta. Como se ha comentado anteriormente, y a partir de los datos de la Figura 4.90, los valores de densidad en verde han experimentado un incremento mayor que los valores de densidad del sinterizado a medida que se iba aumentando la cantidad de aleación mezcla añadida. Únicamente cuando se añade un 5% se consigue superar el valor que presenta la aleación MASn, puesto que a medida que se va incrementando esta cantidad, los valores de densificación van disminuyendo.

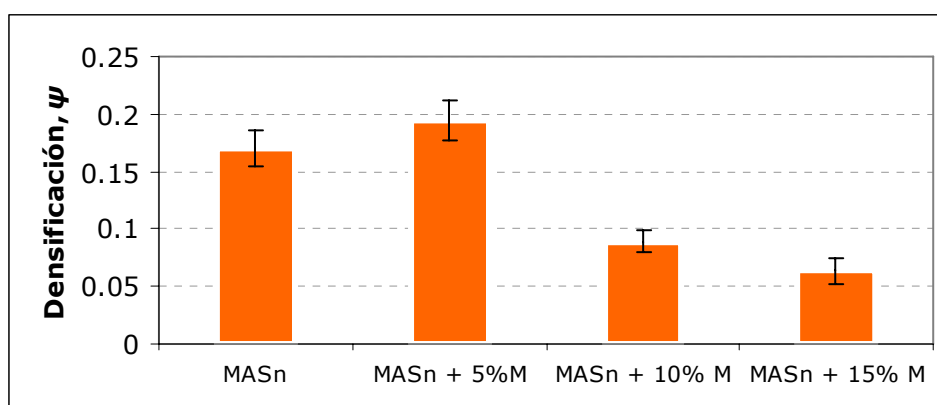


Figura 4.91. Densificación de las aleaciones MASn+x%M compactadas a 700 MPa y sinterizadas en N_2H_2 .

Como se ha expuesto en detalle en el apartado 4.1, son numerosos los investigadores que han tratado de explicar las causas de la expansión que sufren los compactos de polvo premezclado de las aleaciones de la serie 2xxx. En el caso concreto de estas mezclas, parece que la adición de la aleación base comienza a afectar a la densificación del material aleado mecánicamente a partir de una determinada cantidad, contrarrestando los altos valores de densificación que este polvo es capaz de presentar. La fuerte disminución que sufren los valores de densificación cuando se incrementa la cantidad de aleación base mezcla por encima del 5%, podría deberse a la expansión que sufre este tipo de polvo durante su consolidación tanto por la penetración del líquido eutéctico como por la propia expansión que sufren las partículas de aluminio al disolver el cobre.

Los buenos resultados obtenidos en densidad, y consecuentemente en densificación, no se ven sin embargo reflejados en los valores de resistencia a flexión. Curiosamente, a diferencia de los resultados obtenidos anteriormente, los valores de resistencia a flexión (Fig. 4.92 a) revelan que las mezclas de polvo molido (MA) y aleación base (M) presentan unos valores de resistencia a flexión muy inferiores a los valores esperados. Pese a que se han obtenido valores de densidad del sinterizado próximos a los que presenta la aleación base (M), la resistencia a flexión muestra que su adición no beneficia al material aleado mecánicamente, dando incluso valores inferiores a ésta. Resulta muy significativo además el hecho de que la adición de polvo base M lleve a obtener resultados de resistencia a flexión inferiores a todas las aleaciones obtenidas a partir de la técnica de aleación mecánica (MA, MA+Sn o MASn).

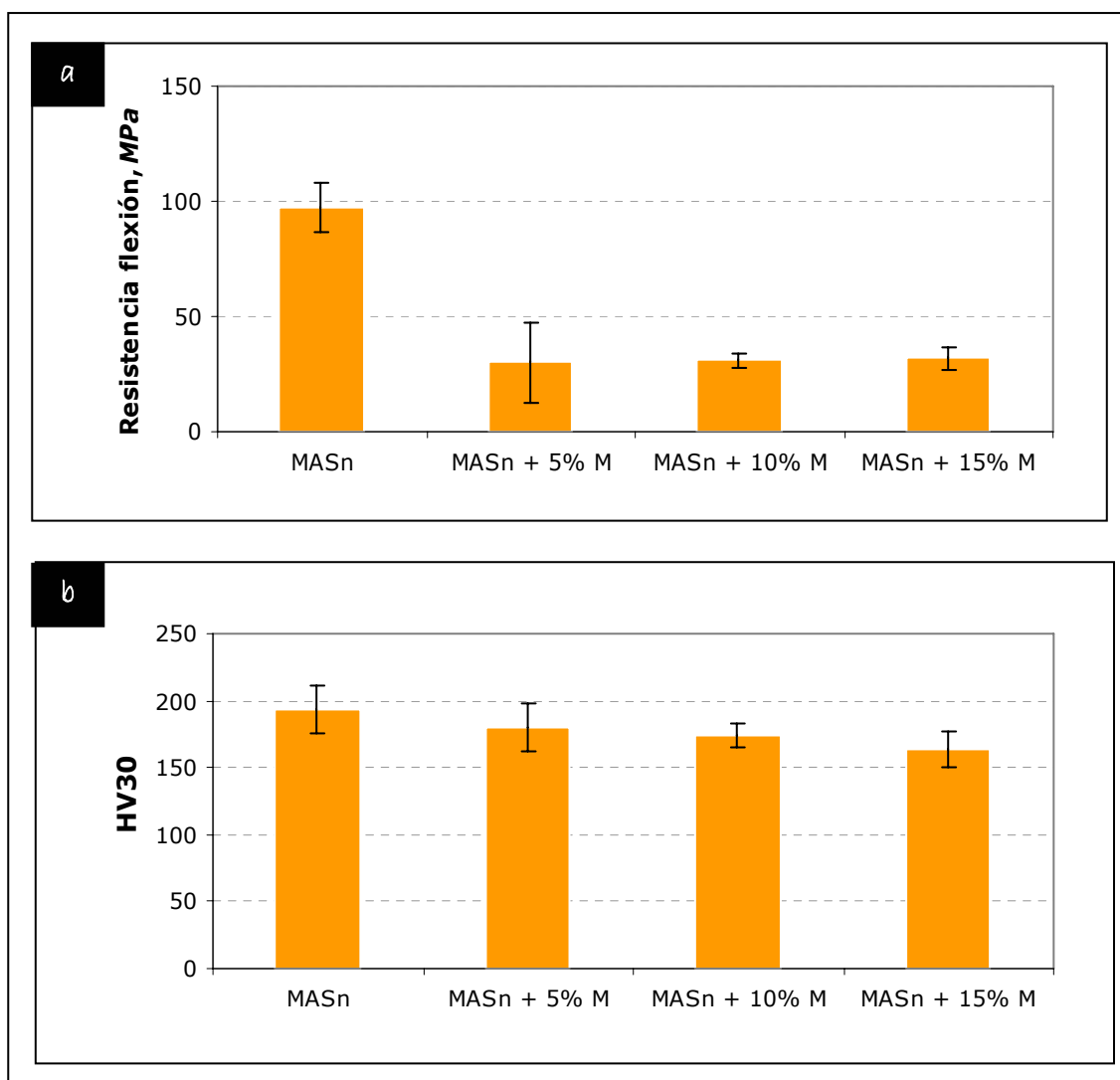


Figura 4.92. (a) Resistencia a flexión y (b) dureza de las aleaciones MASn+x%M compactadas a 700 MPa y sinterizadas en N₂H₂.

La dureza no presenta sin embargo unas diferencias tan marcadas. Los valores de dureza (Fig. 4.92 b) son ligeramente inferiores a los del resto de las aleaciones. Esta disminución puede deberse a la contribución de la aleación mezcla, cuyo polvo de partida no está tan endurecido como el polvo aleado mecánicamente. Consecuentemente, a medida que se aumenta la cantidad de aleación mezcla, la dureza disminuye.

A continuación se muestra el análisis de la porosidad y microestructural de las aleaciones. En la Tabla 4.23 se presentan los valores de porosidad.

Tabla 4.23. Porosidad de las aleaciones MASn+x%M compactadas a 700 MPa y sinterizadas en N_2H_2 .

Aleación	Porosidad (%)
	700 MPa N_2H_2
MA	6.09 ± 0.06
MASn+5%M	5.65 ± 0.03
MASn+10%M	5.21 ± 0.05
MASn+15%M	5.02 ± 0.04

Estos valores permiten comprobar que la adición de aleación base supone una mejora de la porosidad de la aleación, debido probablemente a la reducción que se produce en las zonas constituidas por polvo base.

La Figura 4.93 muestra las microestructuras de las distintas aleaciones MASn+x%M. Como se puede observar, hay ciertas diferencias con el aspecto que presentan las aleaciones obtenidas por molienda de alta energía (Figura 4.58). En este caso se pueden identificar ciertas zonas donde se hace difícil diferenciar los límites de partículas, zonas que parecen muy densificadas aunque a su alrededor la microestructura sigue presentando el aspecto característico de las aleaciones que parten de polvo molido. Las zonas en las que la microestructura parece más densificada se corresponden con las constituidas por polvo de aleación base, de ahí que su aspecto no se diferencie de las microestructuras de la aleación mezcla (Figura 4.11). Esta se caracterizaba por una baja presencia de poros y por la distribución de las zonas ricas en cobre, localizado tanto en los límites de lo que eran las antiguas partículas como en el interior de las mismas en forma de pools. Sin embargo, y como se ha dicho antes, fuera de estas zonas la microestructura sigue presentando el aspecto de las aleaciones obtenidas por molienda de alta energía, es decir, elevada porosidad, situación de las zonas ricas en cobre en el

interior de las partículas y límites de partículas fácilmente identificables. Esta elevada porosidad podría ser la responsable de los bajos valores de resistencia a flexión, puesto que la cantidad de zonas bien densificadas no es suficiente.

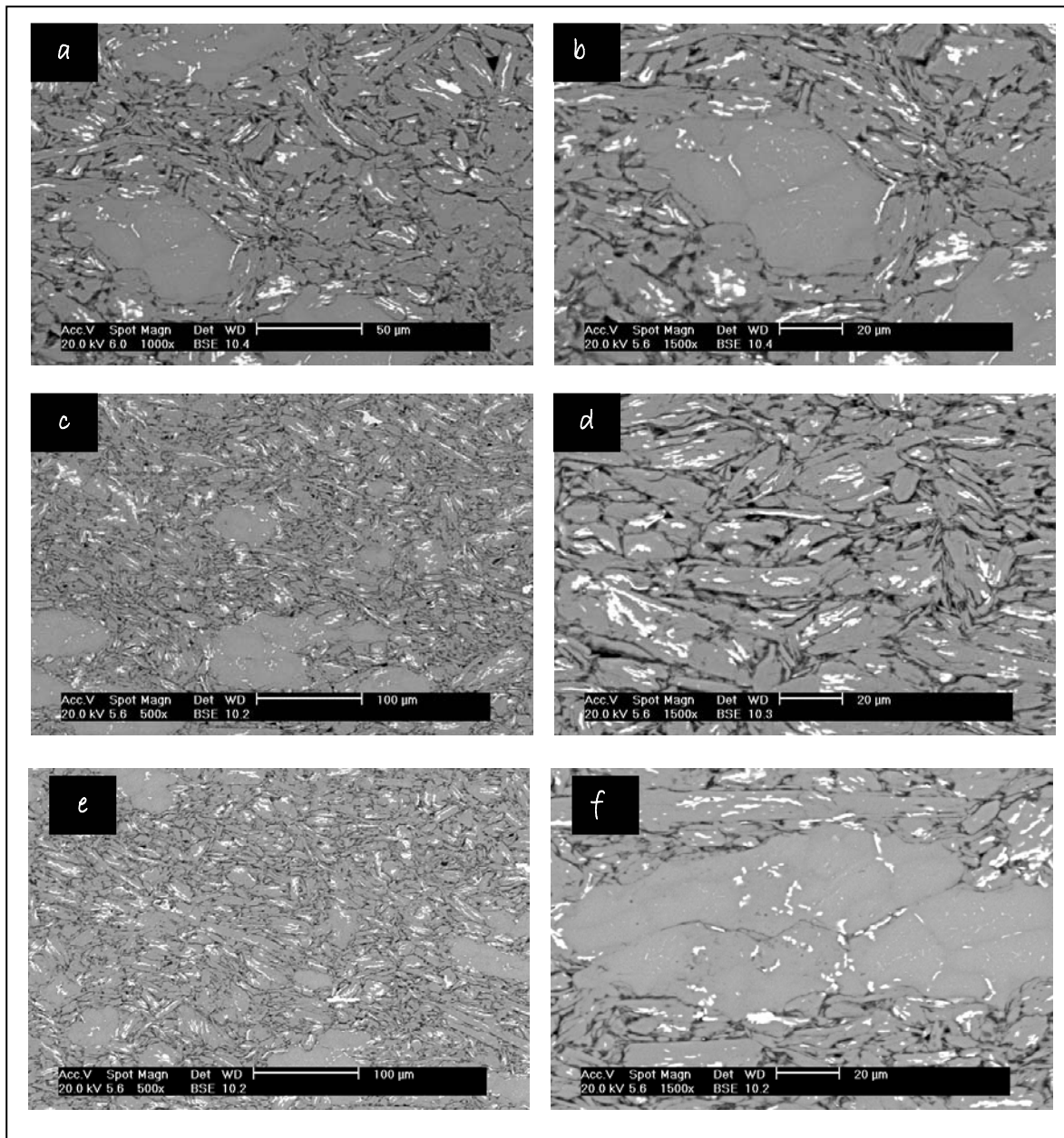


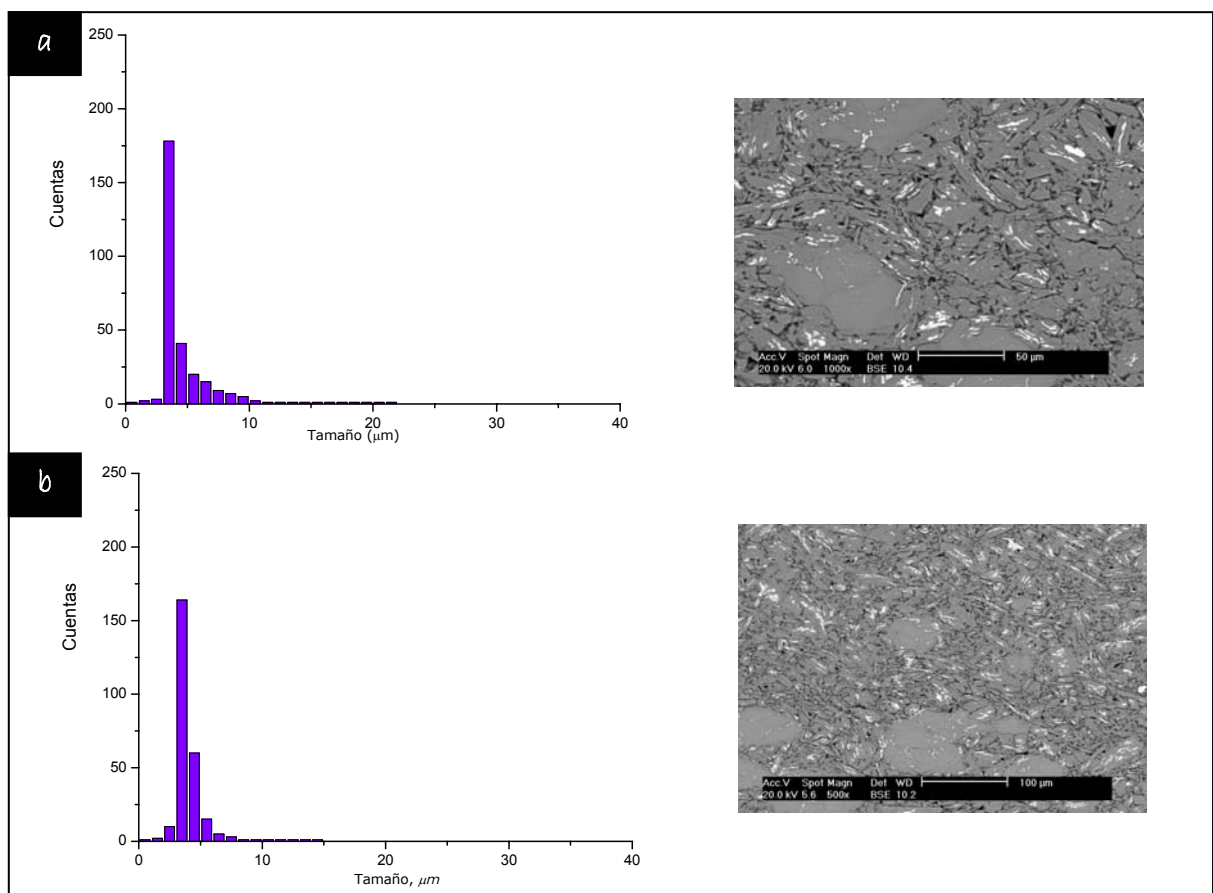
Figura 4.93. Microestructuras de la aleación (a), (b) MASn+5%M, (c), (d) MASn+10%M y (d) y (f) MASn+15%M previamente compactadas a 700 MPa y sinterizadas a 590° durante 60 minutos en N_2H_2 .

Por otro lado, la única diferencia entre las microestructuras es la cantidad de zonas que se corresponden con la aleación base, que se ve incrementada cuando la cantidad de polvo de aleación mezcla que se ha adiciona es mayor. Esta diferencia se aprecia con más claridad en el detalle en la Figura 4.93 (f). En este sentido, la caída de los valores de resistencia a flexión únicamente puede tener su origen en

la heterogeneidad que se produce en las microestructuras. Las zonas de polvo base sinterizado son clave para explicar este comportamiento ya que, a pesar de estar más densificadas su efecto es el contrario al deseado, favoreciendo la propagación de las grietas a su alrededor y disminuyendo, como se ha comprobado, la resistencia a flexión.

Analizando la distribución del tamaño de los poros, y tal y como se ve en la Figura 4.94, no se aprecian importantes diferencias entre las aleaciones encontrándose en todos los casos el máximo de porosidad en un tamaño inferior a 5 μm . Estos resultados son coherentes con las microestructuras ya que, en principio, en las zonas de aleación base mezcla no se aprecia porosidad y, por tanto, esta se corresponde con la zona de polvo aleado mecánicamente. Sin embargo, no deja de ser significativo que a medida que aumenta el porcentaje de polvo base (M) el máximo de la distribución de la porosidad es desplazada hacia tamaños mayores aunque sea ligeramente, lo que justifica la caída de la resistencia a flexión con el porcentaje de adición.

Podría decirse finalmente que la adición de pequeñas cantidades de aleación base mejora por un lado las densidades de las aleaciones, y disminuye por otro, propiedades como la resistencia a flexión, dificultando por tanto la aplicación de estos materiales con fines estructurales.



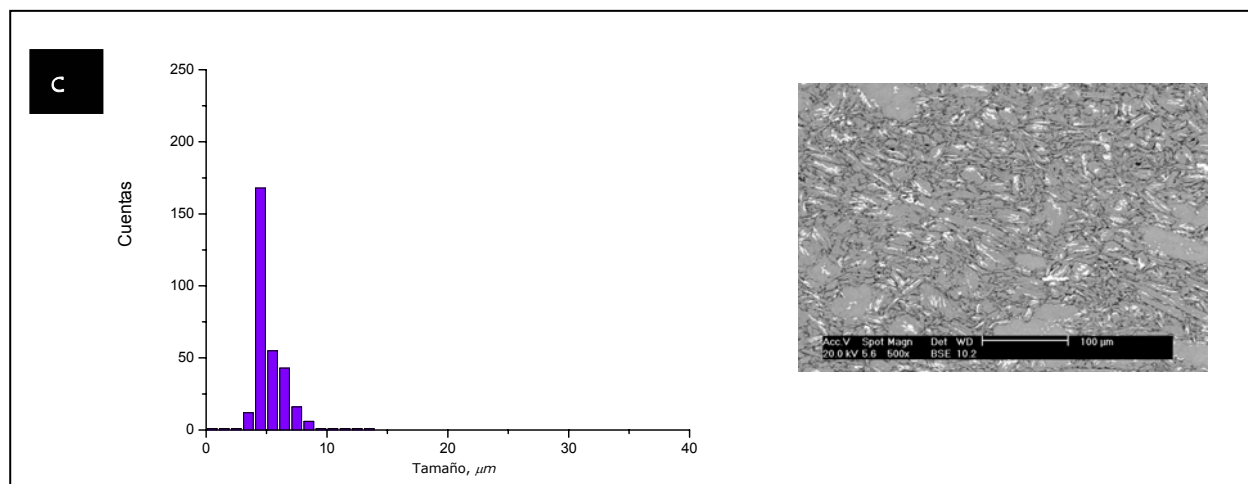


Figura 4.94. Distribución del tamaño de los poros de las aleaciones (a) MASn+5%M, (b) MASn+10%M y (c) MASn+15%M compactadas a 700 MPa y sinterizadas a 590° durante 60 minutos en N_2H_2 .

4.8. Adición de TiCN. Obtención de materiales compuestos

Los resultados obtenidos hasta el momento muestran como, por una parte, mediante aleación mecánica se mejoran los valores de densificación de la aleación base pero se produce una importante disminución de la resistencia mecánica como consecuencia de los bajos valores de densidad de sintetizado alcanzados.

Para continuar con el desarrollo de este trabajo de tesis, se planteó el estudio de la adición de un refuerzo cerámico a las aleaciones base (M y P), lo que implica que el material que se consolida es un material compuesto de matriz de aluminio (AMC), cuyas características se expusieron en la introducción del presente trabajo (capítulo 1). El TiCN es el refuerzo cerámico seleccionado ya que, a diferencia de los más comúnmente empleados para reforzar aleaciones de aluminio de la serie 2xxx³³ como SiC, Al₂O₃ o Si₃N₄, se ha comenzado a utilizar recientemente en base a los resultados favorables logrados tras la consolidación de distintas familias de materiales compuestos⁵³. En base a resultados anteriores, la cantidad adicionada ha sido del 5% en peso^{33,54}.

a. Presión de compactación: 300 MPa

Los valores de densidad en verde y del sinterizado tras adicionar TiCN a las aleaciones base son los que se presentan en la Figura 4.95.

A la vista de estos resultados no puede afirmarse que los valores de densidad tanto en verde como del sinterizado hayan experimentado un crecimiento o una disminución significativa al adicionar el refuerzo cerámico, puesto que los valores de densidad teórica de las aleaciones base y del material compuesto son diferentes. Por ello, en la Tabla 4.24 se recogen los valores de densidad relativa, que van a permitir realizar comparaciones de los valores obtenidos.

A partir de los valores expuestos en la Tabla 4.24, se puede comprobar que la incorporación del refuerzo cerámico a la aleación mezcla (M) no supone una variación importante ni en el valor de densidad relativa en verde ni en el valor de densidad relativa del sinterizado. Es más, si se observan los valores de densidad del sinterizado se comprueba que la adición de TiCN supone una leve disminución de los mismos, cualquiera que sea la atmósfera que se emplee.

La incorporación del refuerzo cerámico puede afectar en varios aspectos durante la consolidación de los materiales. Por un lado, las partículas de cerámico

pueden dificultar el contacto entre las partículas de aluminio y cobre, lo que podría frenar la aparición de la fase líquida.

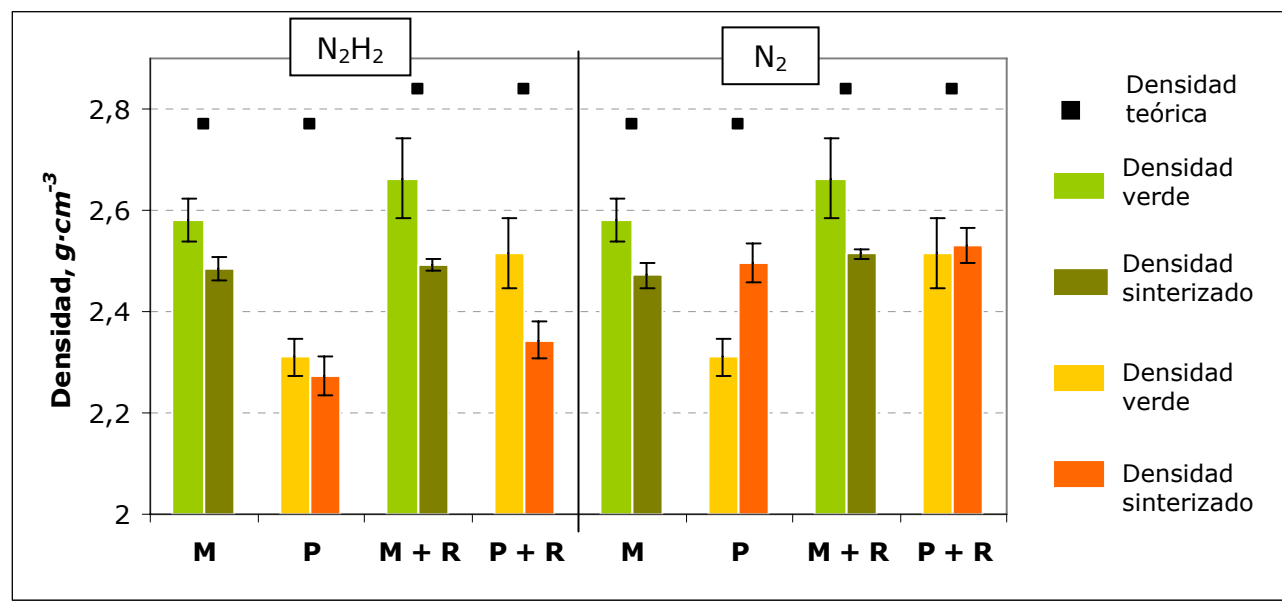


Figura 4.95. Densidad en verde y densidad del sinterizado de las aleaciones base y sus materiales compuestos, compactados a 300 MPa y sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N₂H₂ y N₂.

Tabla 4.24. Densidad relativa en verde y del sinterizado de las aleaciones base y de los materiales compuestos compactados a 300 MPa y sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N₂H₂ y N₂.

Aleación		Densidad relativa, %		
		Verde	Sinterizado N ₂ H ₂	Sinterizado N ₂
Alumix 123	M	93.1 ± 1.5	89.7 ± 1.0	89.2 ± 2.0
Alumix 123 + TiCN	M + R	93.8 ± 1.2	87.7 ± 0.3	88.5 ± 0.3
AA2014	P	83.4 ± 1.3	82.1 ± 1.6	90.1 ± 0.4
AA2014 + TiCN	P+R	88.6 ± 1.2	82.5 ± 0.6	89.1 ± 0.5

Por otro, es importante conocer como se comporta el cerámico durante la sinterización puesto que éste se encontrará en contacto tanto con la fase líquida como con las partículas de aluminio.

No obstante, el material con matriz prealeada (P+R) presenta un comportamiento diferente. En primer lugar, el valor de densidad relativa en verde es superior al alcanzado cuando se compacta la aleación sin reforzar. Este comportamiento puede deberse a que las partículas de refuerzo, al ser más duras que las partículas de polvo prealeado, favorecen su deformación durante la compactación. Sin embargo, pese al incremento de la densidad en verde, los valores de densidad del sinterizado no experimentan la mejora que cabría esperar.

Estos se mantienen prácticamente iguales a los que presenta la aleación cuando no se ha adicionado refuerzo.

Otro aspecto a destacar es que la atmósfera de trabajo no modifica las tendencias que las aleaciones base presentan durante la sinterización. Tanto las aleaciones como los materiales compuestos presentan muy pocas diferencias en sus valores de densidad. Podría, no obstante, decirse que para el caso de los materiales compuestos, la atmósfera de N_2 favorece que se alcancen las mejores densidades.

Otro de los parámetros que puede ayudar a interpretar la influencia del refuerzo cerámico es la densificación (Fig. 4.96).

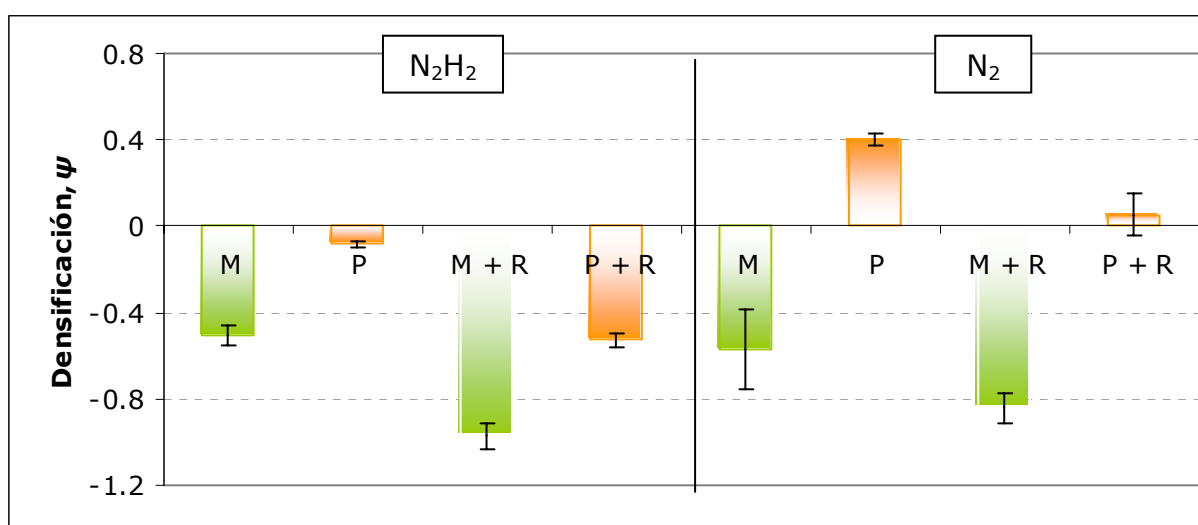


Figura 4.96. Densificación de las aleaciones base y sus materiales compuestos, compactadas a 300 MPa y sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

Como se puede ver en la Figura 4.96, los valores de densificación de los materiales compuestos disminuyen comparados con los valores de sus aleaciones base. Los materiales que emplean como matriz la aleación mezcla (M) presentan hinchamiento en las dos atmósferas estudiadas. Sin embargo, los que emplean como base la aleación prealeada (P), muestran un comportamiento diferente según la atmósfera de trabajo. Pese a la fuerte disminución que experimenta la densificación, en atmósfera de N_2 , el valor se mantiene positivo, siendo, de este modo, el único material compuesto que no expande durante la sinterización.

Por otro lado, a la luz de estos resultados se puede establecer que, pese a su pequeño porcentaje, la adición de refuerzo a la aleación base mezcla (M) ejerce una influencia muy superior a la de la atmósfera, presentando una fuerte disminución en la densificación. Resulta significativo ya que la adición de estaño

también ejercía sobre la densificación de esta aleación una mayor influencia que la atmósfera de sinterización (Figura 4.14). No ocurre lo mismo cuando el TiCN es añadido a la aleación base prealeada (P) a la que reduce igualmente su capacidad de densificación pero en mucha menor medida. La influencia de la atmósfera tanto para la aleación prealeada como para su material compuesto sigue siendo clave ya que determina la expansión o la contracción de los mismos.

La adición de TiCN podría, por tanto, modificar la actuación de la fase líquida en el material compuesto mezcla (M+R) de forma mucho más marcada que con la aleación base prealeada. En esta, el cobre se encuentra situado en el interior de las partículas, de manera que el TiCN no puede impedir el contacto físico entre el aluminio y el cobre, lo que si puede ocurrir en el caso de la aleación mezcla, como se ha presentado en otros trabajos previos ⁵⁴.

Por otro lado, cuando se trabaja en N_2 , la disminución de la densificación es menor que cuando se trabaja en N_2H_2 , por lo que estos materiales compuestos se sinterizan mejor cuando no se emplea mezcla de gases.

En la Figura 4.97 se presentan los valores de resistencia a flexión y de dureza tanto de las aleaciones base como de los materiales compuestos. Se puede comprobar que los valores de resistencia a flexión de los materiales compuestos no superan los valores de las aleaciones sin reforzar.

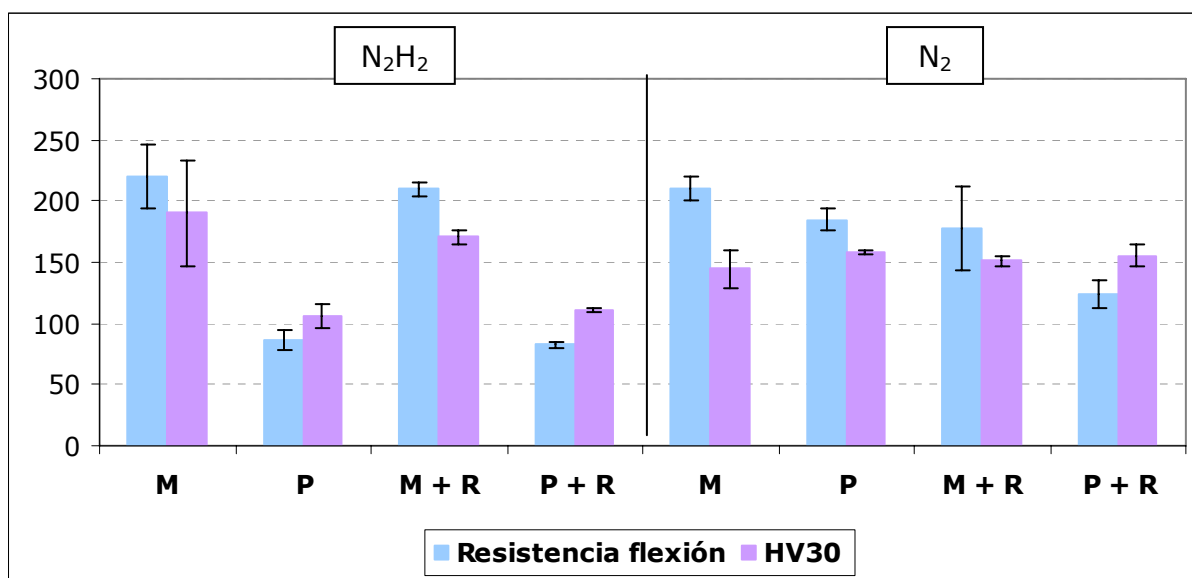


Figura 4.97. Resistencia a flexión y dureza de las aleaciones base y sus materiales compuestos, compactadas a 300 MPa y sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

Este resultado, coherente con la disminución de densificación, es igualmente justificable por la presencia de las partículas de cerámico que actúan como puntos

de concentración de tensiones, favoreciendo la propagación de grietas y disminuyendo, por tanto, la resistencia a flexión.

Por otro lado, algunos materiales compuestos presentan valores de dureza ligeramente superiores a los que se obtuvieron para las aleaciones de partida, sin que se aprecie una influencia notable de la atmósfera de trabajo. Este ligero incremento se debe igualmente a la presencia del refuerzo cerámico de mayor dureza que las aleaciones base.

En la Figura 4.98 se muestra una micrografía general realizada en BSE de la microestructura de uno de los materiales compuestos.

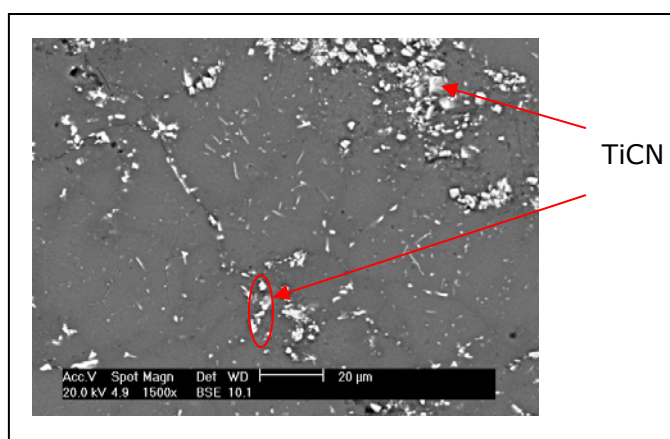


Figura 4.98. Microestructura de un material compuesto base aluminio y reforzado con TiCN.

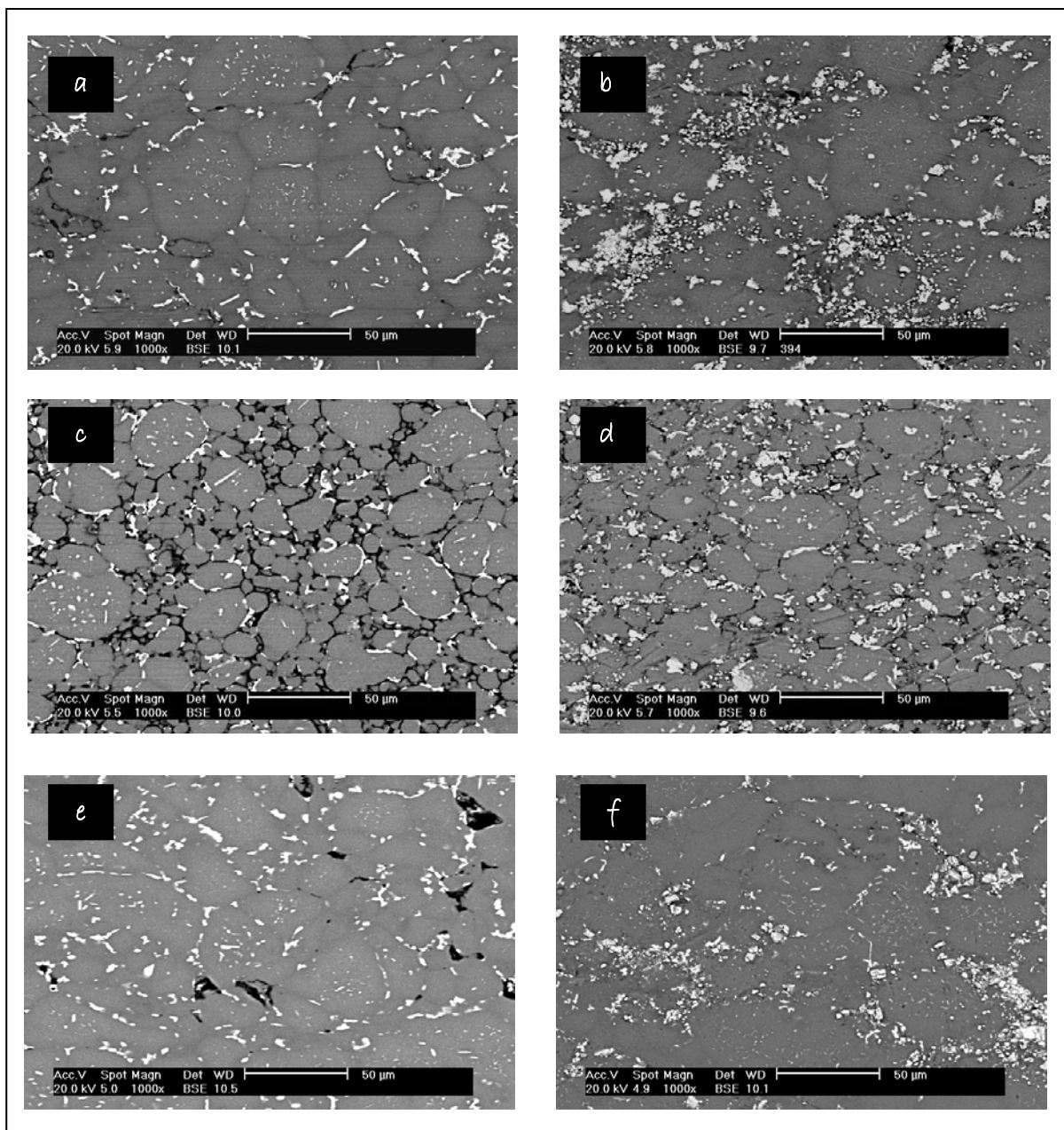
En esta microestructura en concreto el refuerzo se localiza en los límites de partícula, distribuido de manera no homogénea, ya que se pueden apreciar zonas donde se acumula un gran número de partículas mientras que en otras sólo se distinguen una o dos partículas de refuerzo aisladas. La presencia de zonas de aglomerados o grupos de partículas cerámicas es, posiblemente, la que dificulta la densificación del material en dichas zonas, puesto que impiden los procesos de difusión entre partículas elementales de aluminio y cobre, retrasando la formación de la fase líquida. Del mismo modo, estas zonas actúan provocando la disminución de la resistencia a flexión debido a la ausencia de uniones verdaderas entre la matriz y el refuerzo y además de la presencia de pequeñas fisuras y grietas entre las mismas partículas de refuerzo.

En la Figura 4.99 se presentan las microestructuras de los materiales compuestos comparadas con las aleaciones base.

En el caso de los materiales compuestos con matriz mezcla (M+R) (Fig. 4.99 b y f), la unión entre partículas en las zonas en las que hay mayor cantidad de refuerzo se ve muy reducida, limitando probablemente la difusión, dando lugar a

una expansión de la estructura reflejada en la disminución de los valores de densificación.

Como además se ha indicado, la disminución de los valores de la resistencia a flexión puede estar relacionada con que aparezca una menor cantidad de fase líquida. El origen de este problema se puede ver en el detalle señalado en la Figura 4.100. La zona más brillante, identificada mediante EDS como cobre, no puede difundir hacia el aluminio debido a la barrera que forman las partículas cerámicas, de modo que la cantidad de fase líquida que se forma es menor y, por tanto, el material densifica peor. Este “bloqueo” del cobre libre no va a producirse con los materiales que emplean como matriz la base prealeada (P) (Fig. 4.99 d y h), puesto que no hay cobre libre.



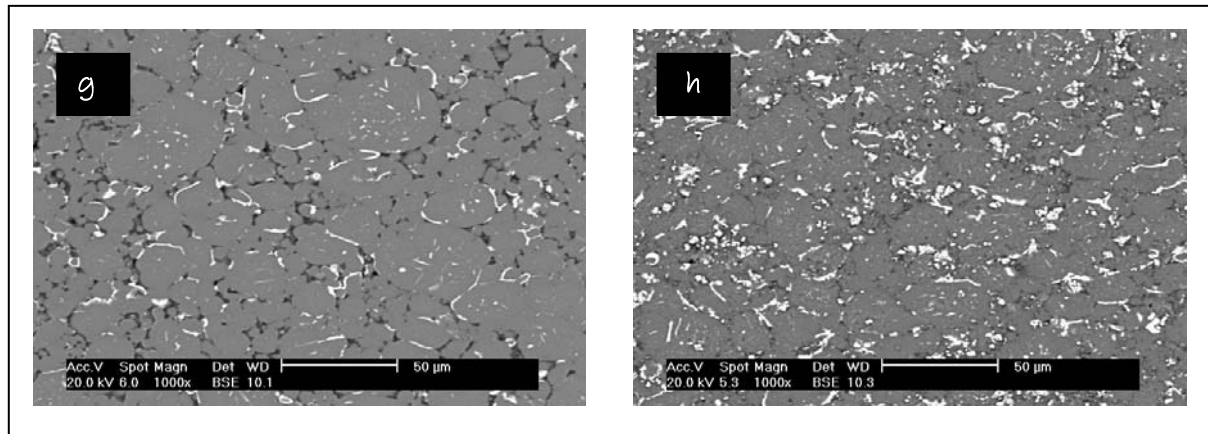


Figura 4.99. Microestructuras de (a) Alumix 123 (M), (b) material compuesto base Alumix 123 (M+R), (c) AA2014 (P), (d) material compuesto base AA2014 (P+R) previamente compactados a 300 MPa y sinterizados en N_2H_2 ; y (e) Alumix 123 (M), (f) material compuesto base Alumix 123 (M+R), (g) AA2014 (P), (h) material compuesto base AA2014 (P+R) previamente compactados a 300 MPa y sinterizados en N_2 .

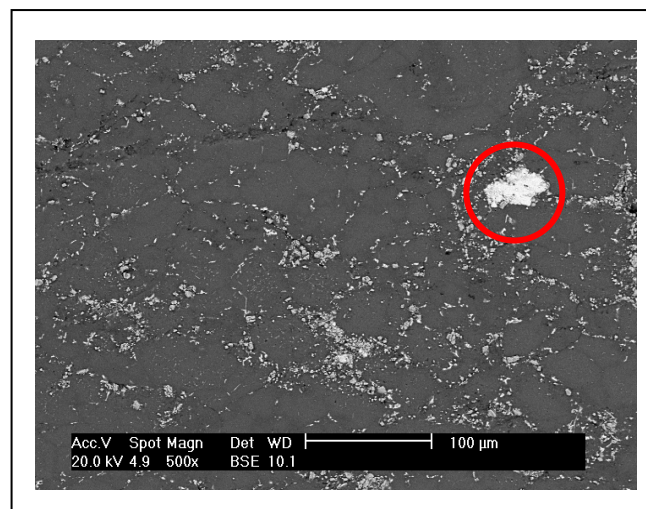


Figura 4.100. Microestructura de un material compuesto base aluminio (Alumix 123 + TiCN sinterizado en N_2) donde se muestra la acumulación del cobre.

En el material compuesto con matriz prealeada (P+R), las partículas de cerámico ocupan las zonas que antes eran porosidad, confiriendo a las microestructuras un aspecto más homogéneo y denso que la aleación base (P) (Fig. 4.99 b). Sin embargo, la densificación de estos materiales también disminuye, probablemente debido a la disminución en los fenómenos de difusión en estado sólido que provoca la presencia del refuerzo cerámico. Conviene recordar que la presencia de Al_2O_3 recubriendo las partículas de aluminio es una limitación real a superar en la sinterización del aluminio. Obviamente, los fenómenos de

difusión necesarios para la sinterización, tanto en estado sólido como en presencia de fase líquida, no deben verse favorecidos por la presencia de otra fase cerámica.

En el caso concreto del material sinterizado en N_2 , cuyo valor de densificación es positivo (Fig. 4.97), se observa una gran diferencia en la microestructura con respecto al sinterizado en N_2H_2 , que presenta una densificación negativa (Fig. 4.99). La distribución, tanto de las zonas ricas en cobre como del refuerzo, es mucho más homogénea, los límites de partícula son más difíciles de apreciar y la microestructura tiene un aspecto en general más uniforme. Este comportamiento vuelve a reflejar la importancia de la atmósfera de trabajo cuando se consolidan materiales compuestos con matriz prealeada.

La porosidad y distribución de tamaño de los poros, se presenta en la Tabla 4.25 y en las Figuras 4.101 y 4.102 correspondientes a los materiales compuestos.

Tabla 4.25. Porosidad de las aleaciones base y sus materiales compuestos compactados a 300 MPa y sinterizados en N_2H_2 y N_2 .

Aleación		Porosidad, %	
		N_2H_2	N_2
Alumix 123	M	3.81 ± 0.02	3.11 ± 0.05
Alumix 123 + TiCN	M+R	2.57 ± 0.03	1.98 ± 0.06
AA2014	P	2.57 ± 0.03	1.98 ± 0.06
AA2014 + TiCN	P+R	3.53 ± 0.04	2.51 ± 0.02

La pequeña variación observada en los valores de densidad de los materiales compuestos una vez sinterizados, se refleja sin embargo en notables diferencias en la porosidad. En el caso del material compuesto base mezcla (M+R), a partir de la Figura 4.99 (a) y (f) y de la distribución de su porosidad, representada en la Figura 4.101 se comprueba que tanto la porosidad, como los tamaños que esta presentan son mucho menores comparados con la aleación base mezcla (Fig. 4.12).

Como se acaba de comentar, las partículas de cerámico ocupan los espacios que existían entre las partículas, lo que da lugar a un menor grado de porosidad (Tabla 4.25) que, sin embargo, no se ve reflejado en una mejora de las propiedades del material.

Las curvas de distribución se ven desplazadas hacia tamaños máximos mucho menores si se compara con la aleación base sinterizada en las mismas condiciones. La presencia de una fracción de porosidad de mayor tamaño en el caso de la sinterización en N_2 puede justificar nuevamente que la resistencia a flexión sea menor que la alcanzada cuando se ha sinterizado a N_2H_2 (Figura 4.97).

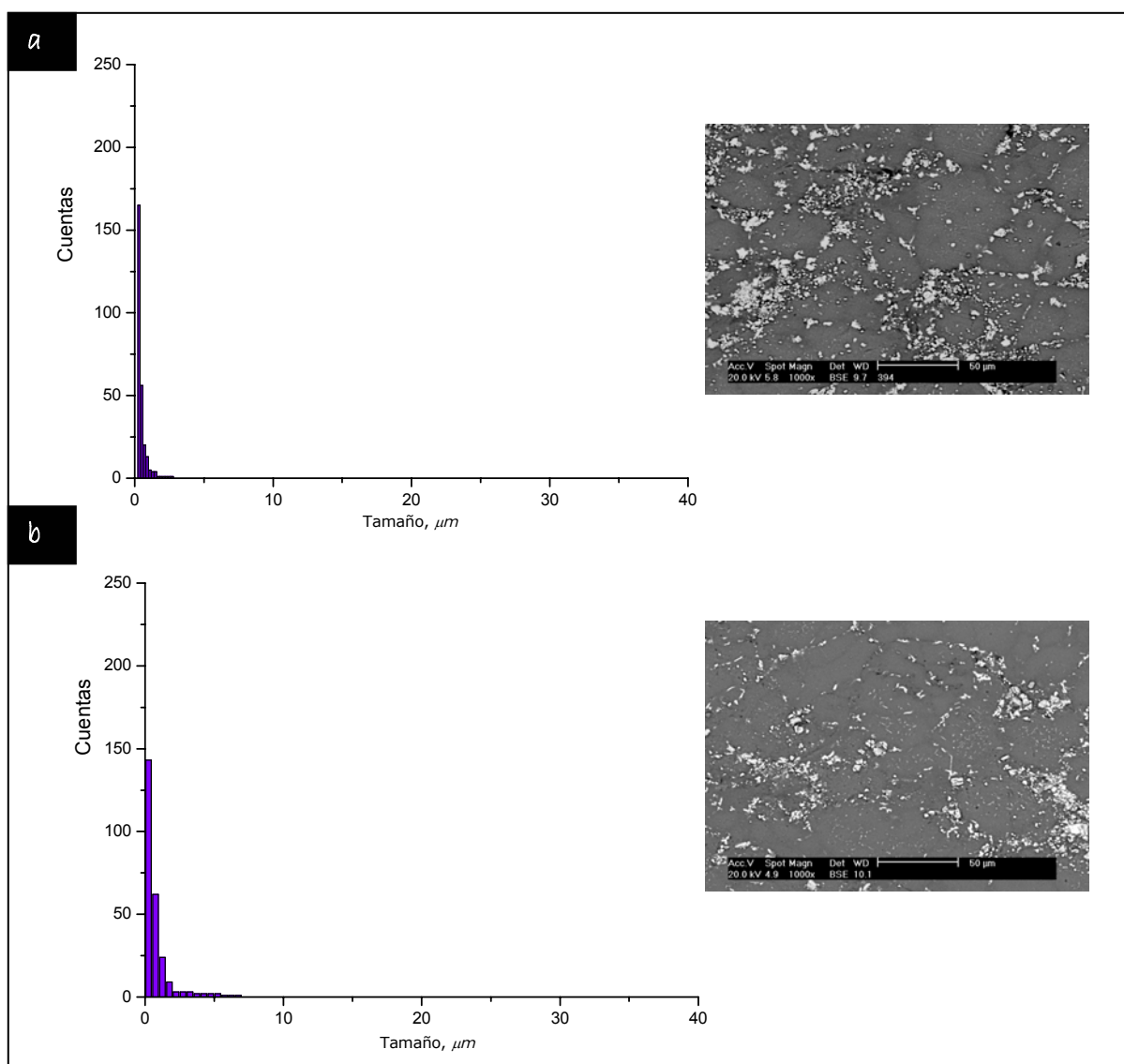
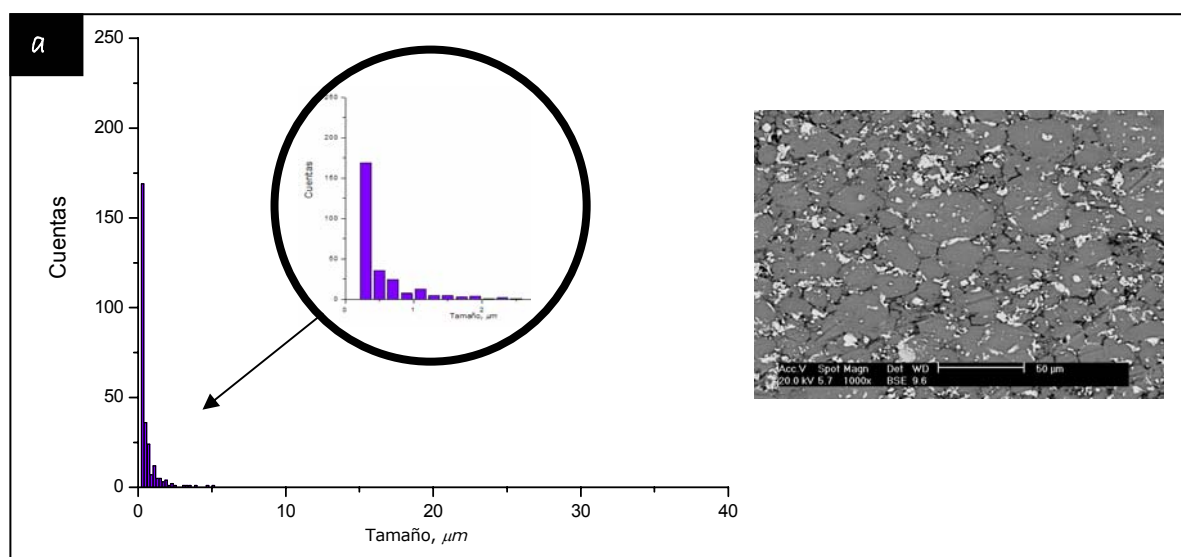


Figura 4.101. Distribución del tamaño de los poros de los materiales compuestos base mezcla (M+R) sinterizados en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .



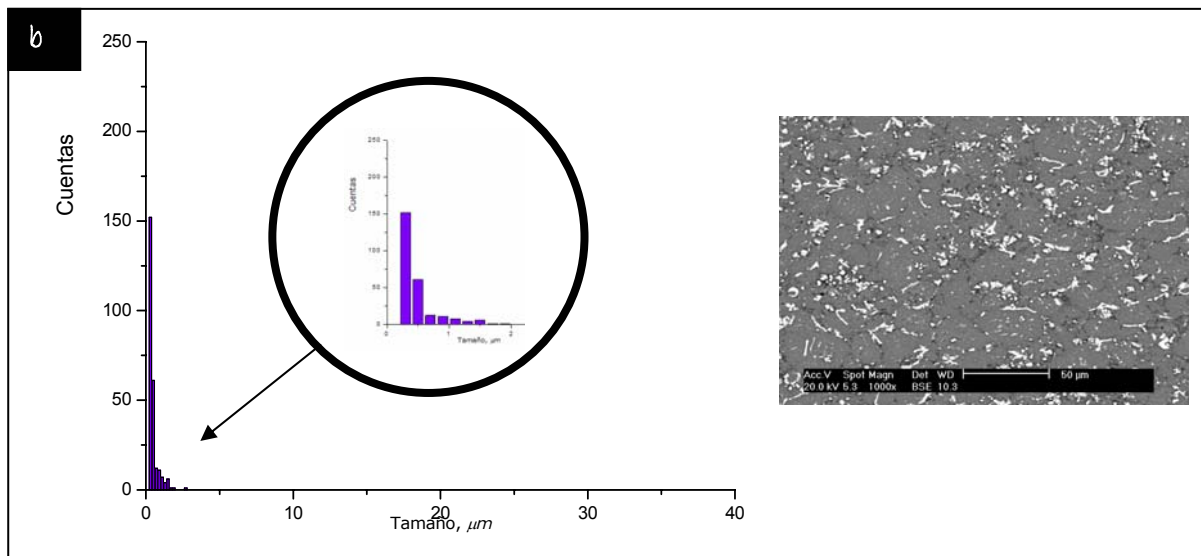


Figura 4.102. Distribución del tamaño de los poros de los materiales compuestos base prealeada (P+R) sinterizados en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

En el caso de los materiales compuestos base prealeada (P+R) ocurre algo muy similar. La porosidad se ve sensiblemente reducida (Fig. 4.99 d y h) en especial cuando se sinteriza en N_2 (Tabla 4.25). Estos resultados también se reflejan en los tamaños de los poros, cuyas curvas de distribución siguen desplazadas hacia tamaños con valores menores a $0.5 \mu m$.

La sinterización de los materiales compuestos no ha supuesto por tanto una mejora ni en la densidad ni en las propiedades mecánicas si se comparan con los valores que presentan las aleaciones base. Sólo la porosidad se ha visto reducida, ya que las partículas de cerámico ocupan los espacios que anteriormente eran poros, lo que sin embargo supone un detrimento de los valores de resistencia a flexión.

b. Presión de compactación: 700 MPa

Los valores de densidad en verde y del sinterizado obtenidos para la presión de compactación de 700 MPa son los que se muestran en la Figura 4.103. A partir de estos resultados se comprueba que, a excepción del material compuesto con base prealeada (P+R) sinterizado en N_2H_2 , los valores de densidad del sinterizado no superan en ningún caso los valores de densidad en verde de partida, aspecto que se verá reflejado en valores de densificación negativos.

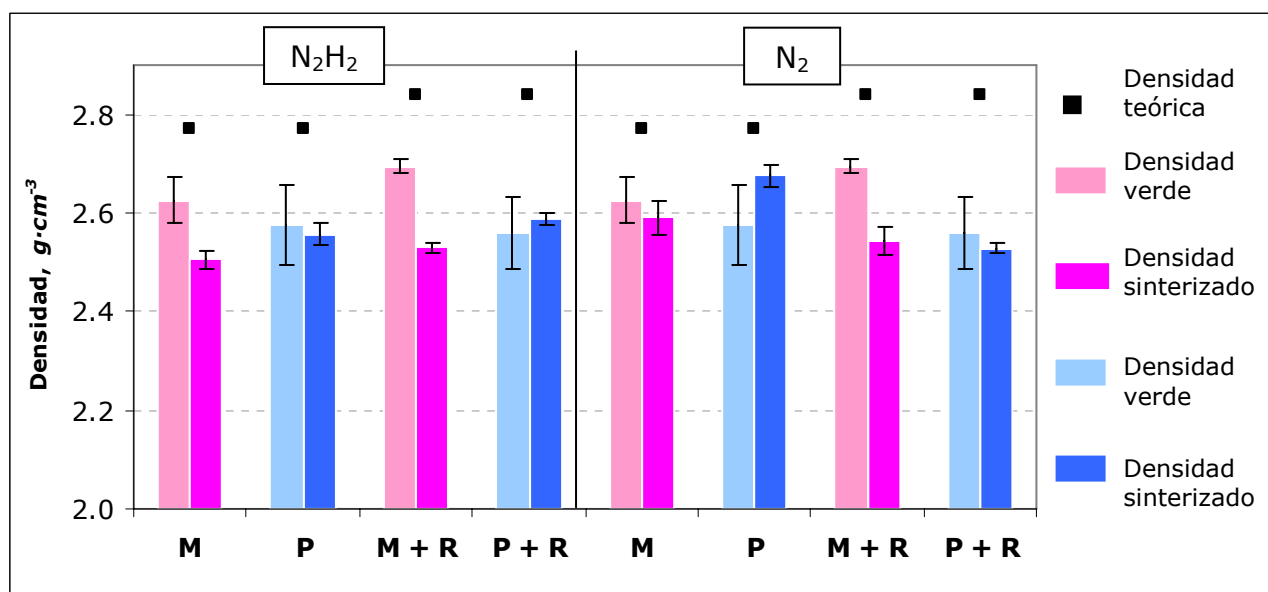


Figura 4.103. Densidad en verde y densidad del sinterizado de las aleaciones base Alumix 123 (M) y AA2014 (P) y sus materiales compuestos (M+R y P+R), compactados a 700 MPa y sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

En la Tabla 4.26 se reflejan los valores de densidad relativa comparados con los obtenidos a 300 MPa. Como se muestra en la tabla, el valor de densidad relativa en verde del material compuesto con matriz mezcla (M+R) compactado a 700 MPa, no difiere de forma significativa ni del valor que presenta la aleación base compactada a esa misma presión ni del valor que se alcanzó tras compactar a 300 MPa, del que se diferencia aproximadamente en un 1%.

Tabla 4.26. Densidad relativa en verde y del sinterizado de las aleaciones base y de los materiales compuestos compactados a 300 y 700 MPa, y sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

Aleación		Densidad relativa, %		
		Verde	Sinterizado N_2H_2	Sinterizado N_2
		300 MPa	300 MPa	300 MPa
Alumix 123	M	93.1 ± 1.5	89.7 ± 1.0	89.2 ± 2.0
Alumix 123 + TiCN	M + R	93.8 ± 1.2	87.7 ± 0.3	88.5 ± 0.3
AA2014	P	83.4 ± 1.3	82.1 ± 1.6	90.1 ± 0.4
AA2014 + TiCN	P+R	88.6 ± 1.2	82.5 ± 0.6	89.1 ± 0.5
		700 MPa	700 MPa	700 MPa
Alumix 123	M	94.8 ± 1.7	90.5 ± 0.4	93.5 ± 0.6
Alumix 123 + TiCN	M + R	94.9 ± 1.4	89.1 ± 0.8	89.5 ± 0.5
AA2014	P	93.0 ± 3.0	91.5 ± 0.8	96.5 ± 0.4
AA2014 + TiCN	P+R	90.4 ± 0.9	91.2 ± 0.4	89.1 ± 0.4

Donde sí se aprecian ligeras diferencias es en el caso del material compuesto con matriz prealeada (P+R), en el que se consigue incrementar cerca de un 2% la densidad relativa en verde comparada con la alcanzada a 300 MPa. Sin embargo, si se compara con el valor de la aleación base compactada a esa misma presión, la densidad relativa en verde es aproximadamente un 3% menor para el caso del material compuesto. Esta tendencia es contraria a la que presenta el mismo material cuando se compacta a 300 MPa donde la presencia del refuerzo si favorece la compactación del polvo.

La explicación de este comportamiento podría encontrarse en que, a alta presión de compactación el refuerzo⁵³, el refuerzo, de mayor módulo y límite elástico que el polvo de aluminio, empieza a absorber parte del esfuerzo de compactación, esfuerzo que era absorbido en mayor medida por el aluminio a presiones de compactación menores.

Por otro lado, los valores de densidad relativa del sinterizado no presentan importantes variaciones en función de la matriz empleada y de la atmósfera de sinterización. Si se analizan las diferencias entre los materiales compuestos y sus aleaciones base, se comprueba que cuando se sinteriza en N_2 la densidad relativa del material compuesto con matriz mezcla (M+R) es menor que el de su matriz. Lo mismo ocurre cuando la aleación que se emplea como matriz es prealeada (P+R). Esta disminución en la densidad se confirma con la obtención de valores de densificación negativos, como se puede ver en la Figura 4.104.

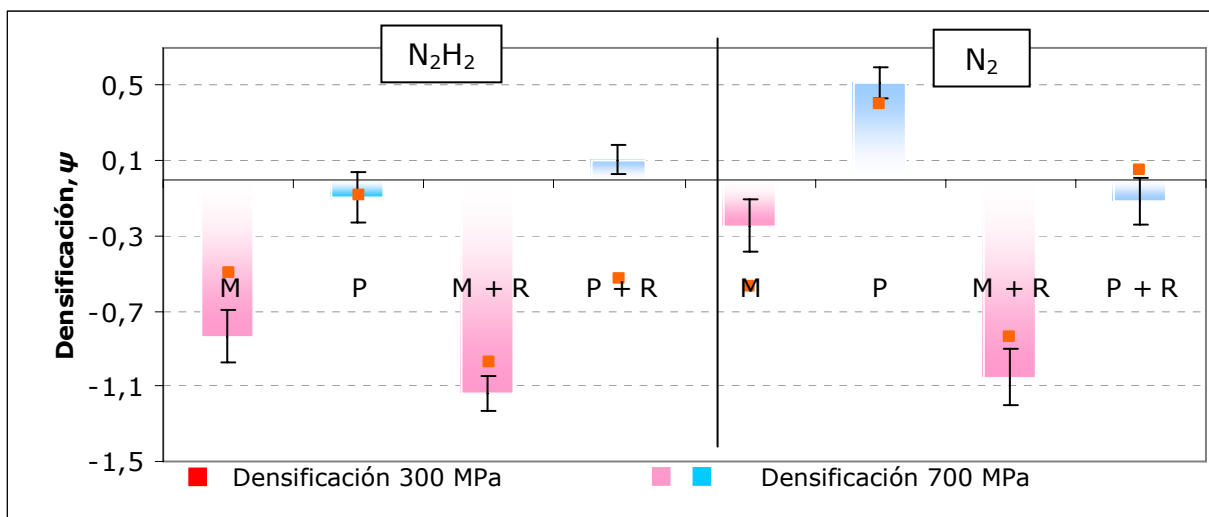


Figura 4.104. Densificación de las aleaciones base Alumix 123 (M) y AA2014 (P) y sus materiales compuestos (M+R y P+R), compactados a 700 MPa y sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

Al igual que se observó cuando se empleó una presión de compactación menor, la adición de refuerzo cerámico supone una disminución de los valores de densificación excepto cuando la matriz es prealeada y se sinteriza en N_2H_2 , donde se incrementa el valor de densificación, alcanzado un valor positivo; lo que revela que el material contrae.

De nuevo, la presencia o no del refuerzo es determinante en el caso del material compuesto base mezcla (M+R), cuya densificación disminuye notablemente con el refuerzo mostrando la menor influencia que ejerce la atmósfera. Resulta llamativo, sin embargo, que la presencia de refuerzo juegue también un papel preponderante en la densificación de los materiales compuestos con base prealeada (P+R) cuando esta ha sido compactada a mayor presión. La variación de la densificación es en este caso tanto o más dependiente de la presencia del refuerzo que de la atmósfera de sinterización empleada.

La influencia de la incorporación de refuerzo también se observa en los valores de resistencia a flexión y dureza (Fig. 105). En ellos se comprueba como, nuevamente, la atmósfera de sinterización también juega un papel importante. Cuando se trabaja en N_2H_2 , la resistencia a flexión y la dureza de los materiales compuestos no difiere mucho de los valores que presentan las aleaciones que se utilizan como matriz. Sin embargo, cuando se trabaja en N_2 se consigue que los valores que presenta el material compuesto sean por primera vez superiores a los que presentan las matrices.

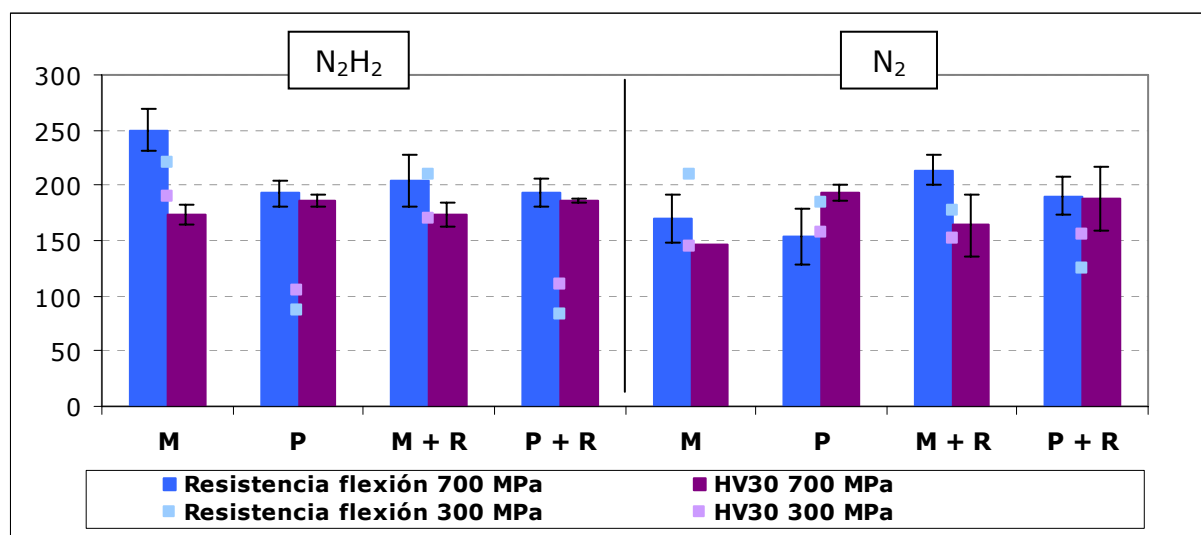
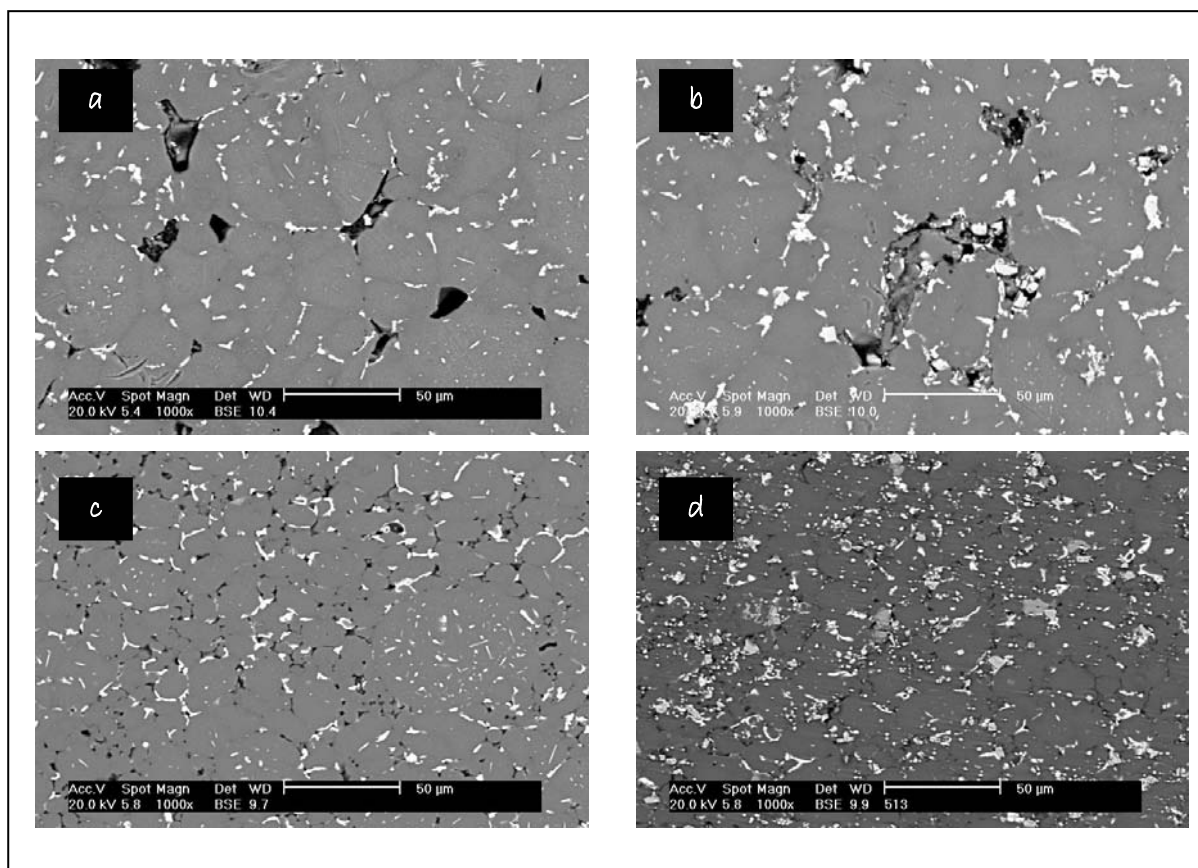


Figura 4.105. Resistencia a flexión y dureza de las aleaciones base Al₁₂Si₃ (M) y AA2014 (P) y sus materiales compuestos (M+R y P+R), compactados a 700 MPa y sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

Conviene destacar que los valores obtenidos para los materiales con matriz prealeada (P+R) son mayores que los alcanzados a menor presión de compactación. Sin embargo, esto no ocurre cuando la matriz empleada es la aleación mezcla (M+R), donde las diferencias de los valores dependiendo de la presión no son tan marcadas. Esto es lógico atendiendo a los valores de densidad relativa final o del sinterizado alcanzados en los distintos materiales (Tabla 4.26). La mejora en la densidad relativa para los materiales M+R en función de la presión de compactación es sólo del 87.7% al 89.1% y del 88.5% al 89.5%, en N_2H_2 y N_2 respectivamente. Sin embargo, el aumento de la presión de compactación en los materiales compuestos con base prealeada (P+R) conlleva un incremento del 82.5% al 91.2% en el caso de N_2H_2 , lo que justifica un fuerte incremento de las propiedades mecánicas con la presión de compactación.

En las microestructuras de la Figura 4.106 también se puede apreciar la influencia de la adición de TiCN. La microestructura de los materiales compuestos base mezcla no presenta diferencias muy significativas con respecto a la microestructura de la aleación base.

La distribución de las zonas ricas en cobre y la porosidad es similar salvo que, en el caso de los materiales compuestos, las partículas de cerámico se pueden encontrar en poros y entre partículas, como se aprecia en la Figura 4.107.



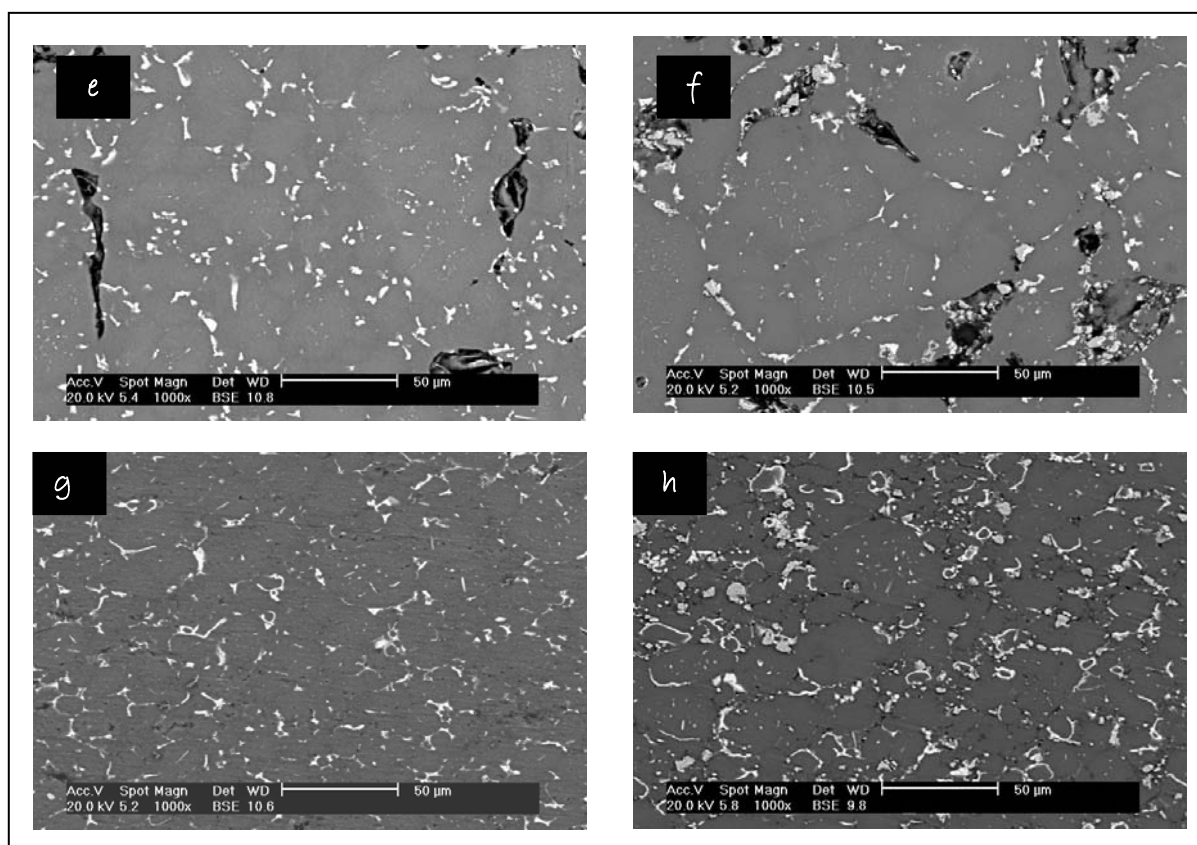


Figura 4.106. Microestructuras de (a) Alumix 123 (M), (b) material compuesto base Alumix 123 (M+R), (c) AA2014 (P), (d) material compuesto base AA2014 (P+R) previamente compactados a 700 MPa y sinterizados en N_2H_2 ; y (e) Alumix 123 (M), (f) material compuesto base Alumix 123 (M+R), (g) AA2014 (P), y (h) material compuesto base AA2014 (M+R) en N_2 .

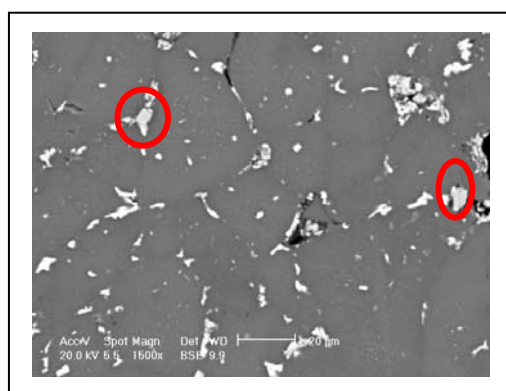


Figura 4.107. Microestructura de un material compuesto base aluminio (Alumix 123 + TiCN sinterizado en N_2) donde se muestra la localización del refuerzo cerámico.

En el caso de los materiales compuestos con matriz prealeada (P+R) se aprecian mayores diferencias entre las microestructuras (Fig. 4.106). Cuando el compuesto es sinterizado en N_2H_2 , la porosidad parece menor con respecto a la matriz, y las partículas del refuerzo están bien distribuidas y situadas

principalmente entre partículas de aluminio, lo que le confiere a la microestructura una apariencia muy homogénea. Sin embargo, cuando el material compuesto se sinteriza en N₂, pese a que el material sigue presentando una buena distribución de la fase líquida, parece que la adición de refuerzo supone un incremento de la porosidad, aspecto que se vio reflejado en la densificación. Esto vuelve a confirmar lo expuesto; la atmósfera de sinterización juega un papel muy importante a la hora de la consolidación de los materiales compuestos con matriz prealeada.

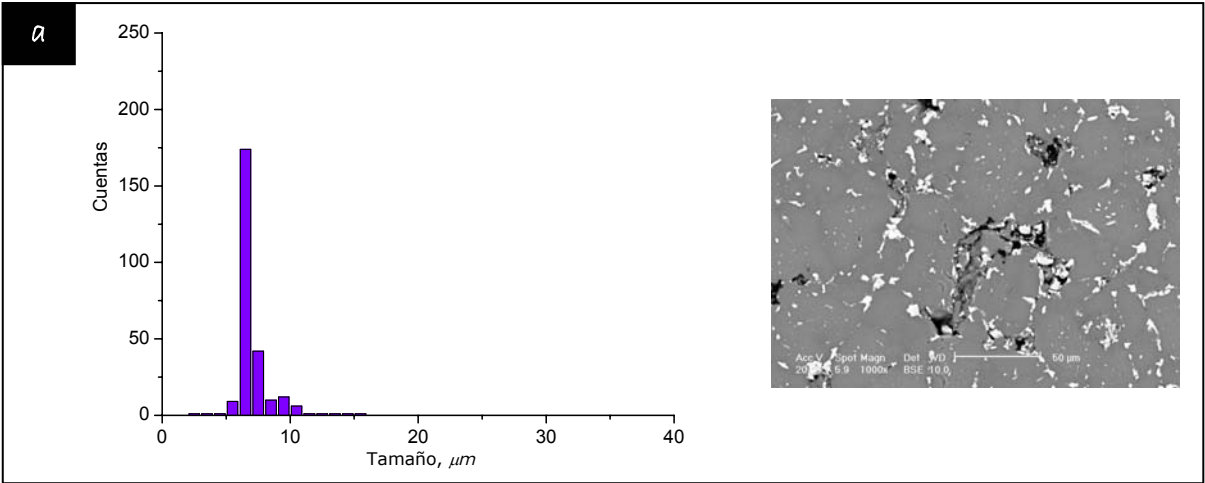
Por último, los valores de porosidad y la distribución del tamaño de los poros se presentan en la Tabla 4.27 y las Figuras 4.108 y 4.109.

Los valores de la Tabla 4.27 confirman lo observado en la Figura 4.106. En el caso de los materiales compuestos base mezcla (M+R), y a diferencia de los de matriz prealeada (P+R), los valores de porosidad no presentan diferencias comparados con los que presenta la aleación base.

Tabla 4.27. Porosidad de las aleaciones base y sus materiales compuestos compactados a 300 MPa y sinterizadas en N₂H₂ y N₂.

Aleación		Porosidad, %			
		300 MPa		700 MPa	
		N ₂ H ₂	N ₂	N ₂ H ₂	N ₂
Alumix 123	M	3.81 ± 0.02	3.11 ± 0.05	3.23 ± 0.04	3.09 ± 0.02
Alumix 123 + TiCN	M+R	2.57 ± 0.03	1.98 ± 0.06	3.19 ± 0.05	3.02 ± 0.04
AA2014	P	5.15 ± 0.04	3.31 ± 0.03	4.34 ± 0.03	2.82 ± 0.07
AA2014 + TiCN	P+R	3.53 ± 0.04	2.51 ± 0.02	3.82 ± 0.04	3.01 ± 0.05

Los valores de tamaño máximo de los poros se sitúan entre 5 y 10 µm en ambas atmósferas, lo que implica que la atmósfera no tiene una influencia muy marcada en la porosidad de estos materiales (Fig. 4.108).



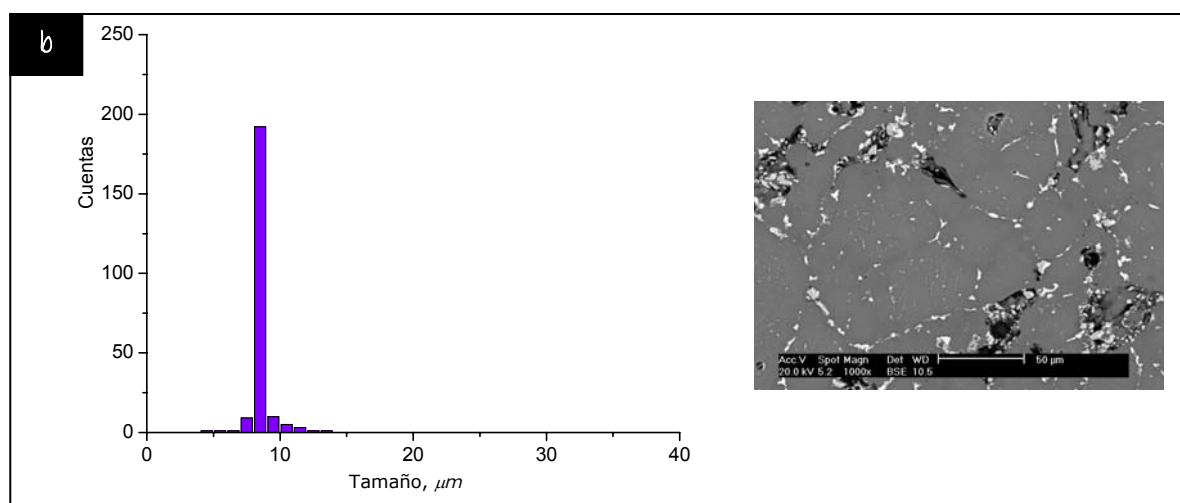
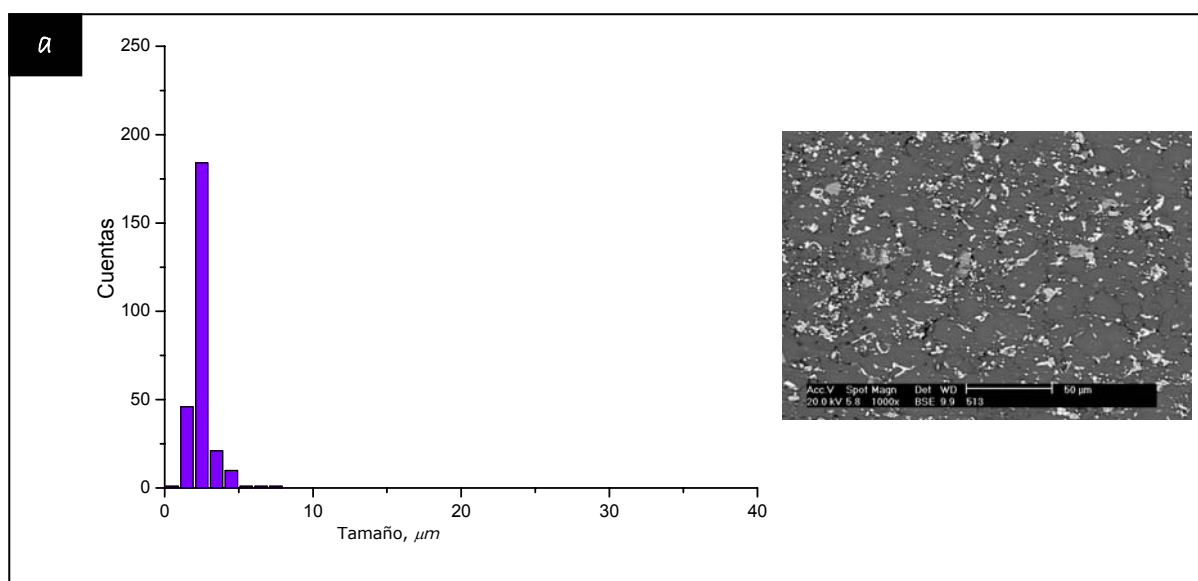


Figura 4.108. Distribución del tamaño de los poros de los materiales compuestos base mezcla (M+R) sinterizados en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

La distribución de tamaños que presentan los materiales compuestos base prealeada es distinta puesto sus valores máximos se encuentran situados por debajo de las 5 μm cuando se sinteriza en N_2H_2 y por debajo de las 2.5 μm en N_2 ; lo que revela que para ninguno de los materiales compuestos sinterizados en estas condiciones se observa una modificación importante en su porosidad.

Por otra parte, a partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la consolidación de materiales compuestos compactados a 700 MPa permite obtener valores incrementados de propiedades mecánicas, aunque no se consiguen superar los valores de densidad y de densificación que se alcanzan en el caso de las aleaciones base.



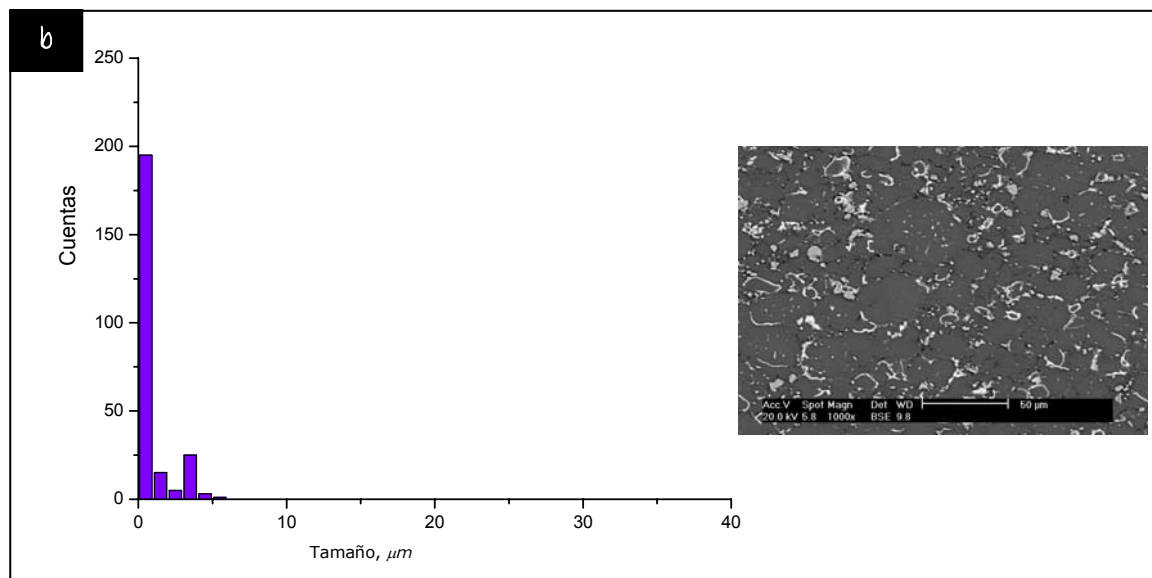


Figura 4.109. Distribución del tamaño de los poros de los materiales compuestos base prealeada (P+R) sinterizados en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

4.9. Influencia de la incorporación de estaño a los materiales compuestos

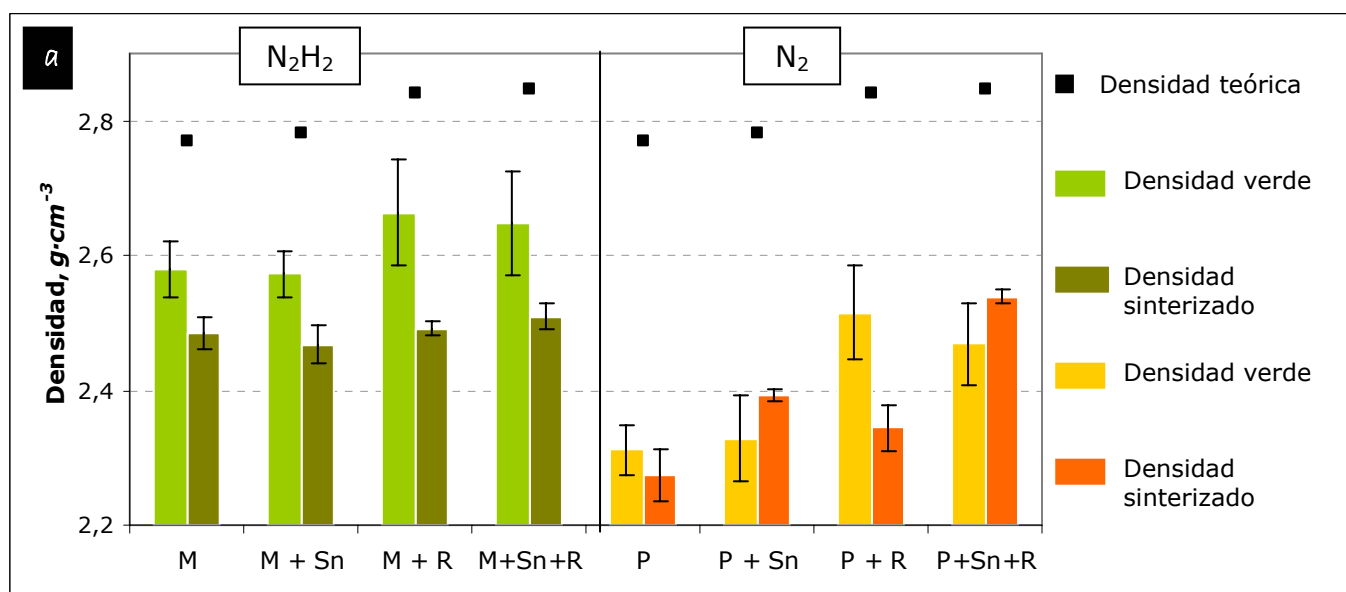
En este último apartado de memoria de tesis aparecen reflejados los resultados obtenidos cuando se trata de evaluar la influencia de la adición de estaño y de refuerzo en la sinterabilidad de las aleaciones base.

a. Presión de compactación: 300 MPa

En la Figura 4.110 se presentan los valores de densidad en verde y del sinterizado de las aleaciones y materiales compuestos. Al igual que en el apartado anterior, para analizar mejor los resultados en la Tabla 4.28 se presentan los valores de las densidades relativas que van a permitir ver de forma más clara la influencia de la adición de estaño a los materiales compuestos.

En la Figura 4.110 se observa que la incorporación de estaño al material compuesto base mezcla (M+Sn+R) no supone ninguna variación en los valores ni de densidad en verde ni de sinterizado. En el caso de la aleación base prealeada (P+Sn+R), el valor de densidad del sinterizado si que experimenta un fuerte incremento gracias a esta adición, sobre todo cuando se sinteriza en N_2 .

Además, sólo en el caso de estos materiales compuestos con base prealeada el valor de densidad del sinterizado es superior al valor de densidad en verde, lo que implica que sólo se alcanzarán valores positivos de densificación en el caso de estos materiales y de forma independiente a la atmósfera de trabajo.



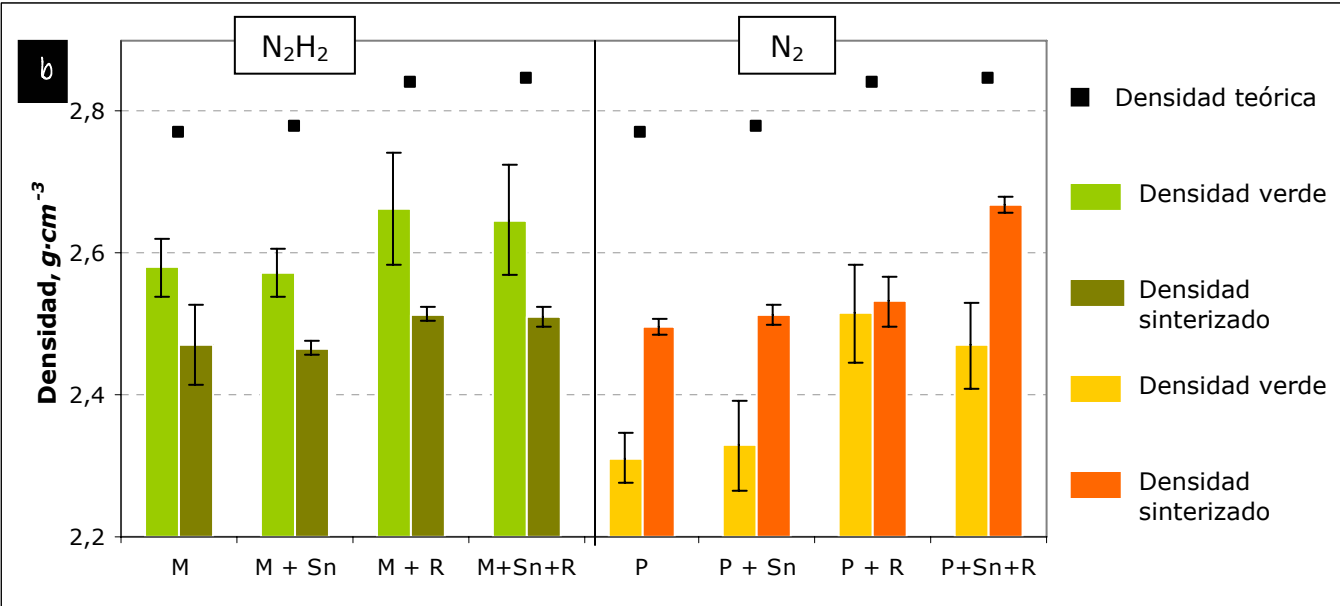


Figura 4.110. Densidad en verde y densidad del sinterizado de las aleaciones y los materiales compuestos compactados a 300 MPa y sinterizados a 590°C durante 60 minutos en (a) N₂H₂ y (b) N₂.

Esto confirma, de nuevo, el efecto beneficioso que tiene la adición de estaño en la sinterización de la aleación prealeada, acción que prevalece sobre la influencia de la atmósfera y la adición de refuerzo.

A partir de los valores reflejados en la Tabla 4.28 se comprueba que la incorporación de estaño no supone ninguna variación en los valores de densidad relativa en verde. Sin embargo, si que influye en los valores de densidad relativa del sinterizado.

Tabla 4.28. Densidad relativa en verde y del sinterizado de las aleaciones y de los materiales compuestos compactados a 300 MPa y sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N₂H₂ y N₂.

Aleación		Densidad relativa, %		
		Verde	Sinterizado N ₂ H ₂	Sinterizado N ₂
Alumix 123	M	93.1 ± 1.5	89.7 ± 1.0	89.2 ± 0.5
Alumix 123 + Sn	M + Sn	92.5 ± 1.2	88.8 ± 1.0	88.7 ± 0.7
Alumix 123 + TiCN	M + R	93.8 ± 1.2	87.7 ± 0.3	88.5 ± 0.3
Alumix 123 + Sn + TiCN	M+Sn+R	93.1 ± 0.9	88.2 ± 0.6	88.1 ± 0.5
AA2014	P	83.4 ± 1.3	82.1 ± 1.6	90.1 ± 0.4
AA2014 + Sn	P + Sn	83.7 ± 1.1	86.1 ± 1.2	90.4 ± 0.5
AA2014 + TiCN	P+R	88.6 ± 1.2	82.5 ± 0.6	89.1 ± 0.5
AA2014 + Sn + TiCN	P+Sn+R	86.8 ± 1.1	89.2 ± 0.3	93.6 ± 0.1

Analizando en primer lugar los materiales base mezcla, la adición de estaño y refuerzo cerámico (M+Sn+R), de estaño (M+Sn) o de refuerzo cerámico (M+TiCN) no suponen ninguna modificación en los valores de densidad relativa del sinterizado alcanzados para la aleación base (M). Se podría decir, por tanto, que ninguna de las adiciones mostradas hasta ahora ha supuesto un beneficio para los valores de densidad final.

El comportamiento es distinto en el caso de la aleación base prealeada (P) ya que cuando se añade estaño junto con el refuerzo cerámico (P+Sn+TiCN) si se observa una mejora de los valores de densidad relativa del sinterizado. Este incremento es más marcado cuando se sinteriza en N_2 , donde se alcanzan valores comparables a los obtenidos cuando se sinterizó la aleación prealeada con estaño (P+Sn) compactada a 700 MPa (Tabla 4.9). De este modo, cuando ambos se adicionan juntos, se alcanzan valores que sólo se han obtenido a través de un incremento en la presión de compactación, llegando a obtener con 300 MPa de presión densidades del orden del 93.6%, lo que refleja el beneficio de la adición conjunta de ambos.

Los valores de densificación reflejan esto igualmente; solamente en el caso de las aleaciones y materiales compuestos con base prealeada se alcanzan valores de densificación positivos, experimentan contracción, obteniendo valores de densidad del sinterizado mayores que en verde (Fig. 4.111).

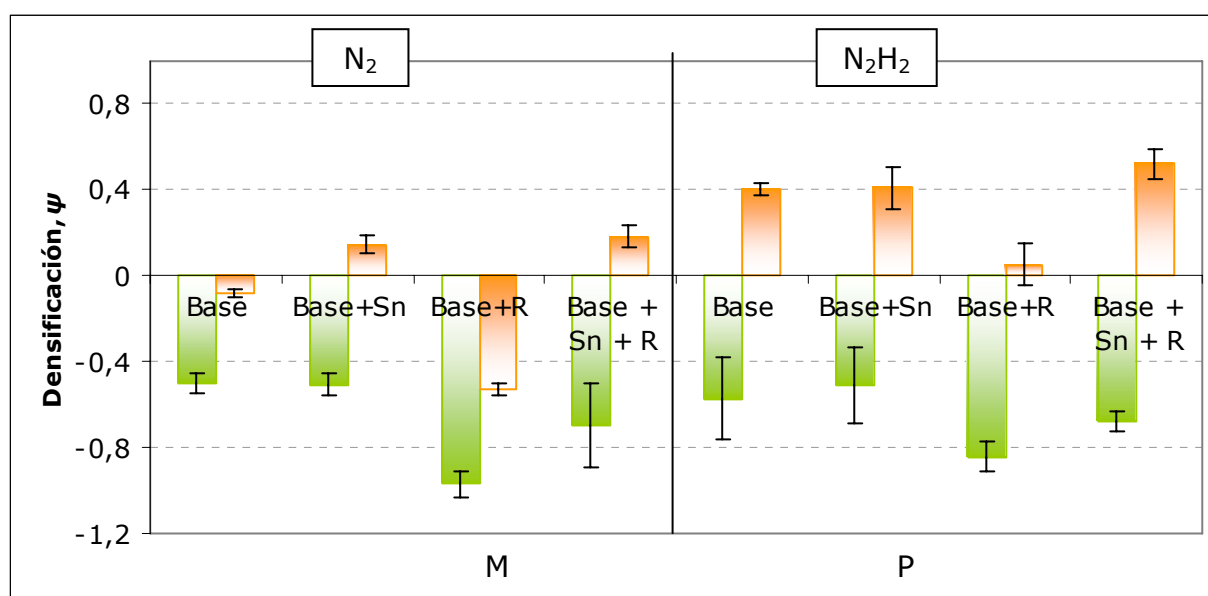


Figura 4.111. Densificación de Alumix 123 (M), Alumix 123 + Sn (M+Sn), Alumix 123 + TiCN (M+R), Alumix 123+Sn+TiCN (M+Sn+TiCN); AA2014 (P), AA2014 + Sn (P+Sn), AA2014+ TiCN (P+R), y AA2014+Sn+TiCN (P+Sn+TiCN), compactados a 300 MPa y sinterizadas a 590°C en N_2H_2 y N_2 .

Sin embargo, en el caso de los materiales compuestos con base prealeada, cuando se añade estaño y se sinteriza en N_2H_2 , se consigue alcanzar los valores que presenta la aleación prealeada con estaño, y se superan cuando la sinterización se lleva a cabo en N_2 . Es claro por tanto el beneficio cuando se añaden estaño-refuerzo y se sinterizan en N_2 .

La Figura 4.111 permite nuevamente confirmar el efecto que sobre la densificación de la aleación prealeada y sus materiales compuestos tiene la atmósfera de sinterización, que pasando de expandir a contraer cuando se sinteriza en N_2 .

La justificación de estos resultados se puede basar, como se vio en que el apartado anterior, en que las partículas de refuerzo continúan bloqueando la difusión del cobre elemental cuando se emplea polvo mezcla (M), dificultando los procesos de aparición y distribución de la fase líquida mientras que en el caso de los materiales compuestos base prealeada (P) el TiCN, de mayor dureza, podría favorecer la ruptura creando pequeñas discontinuidades en la capa de alúmina que recubre las partículas (Fig. 4.112).

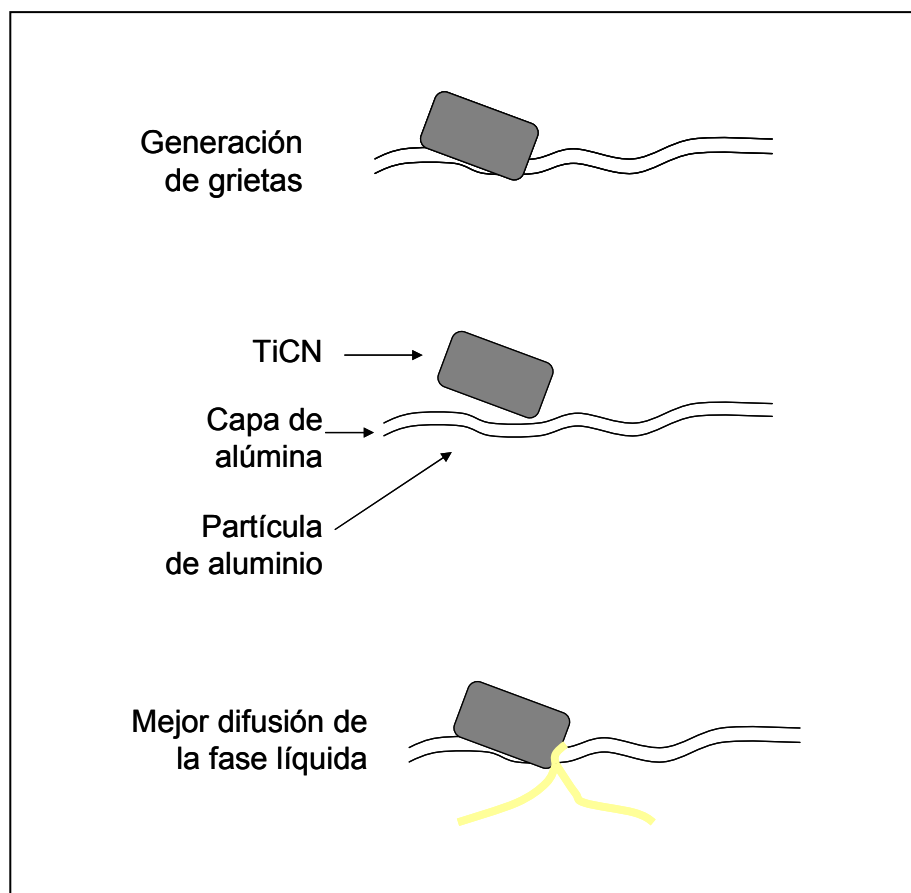


Figura 4.112. Formación de grietas en la capa de alúmina por acción de las partículas de refuerzo.

Estas discontinuidades facilitarían la distribución y difusión de la fase líquida y el contacto con el estaño líquido, al abrir pequeños canales por los que la fase líquida formada en el interior de las partículas saldría al exterior. Esto se reflejaría finalmente en un incremento de la densificación.

A pesar de esto, las mejoras encontradas en la densidad y densificación de estos materiales sólo se ven levemente reflejadas en algunos valores de las propiedades mecánicas (Figura 4.113).

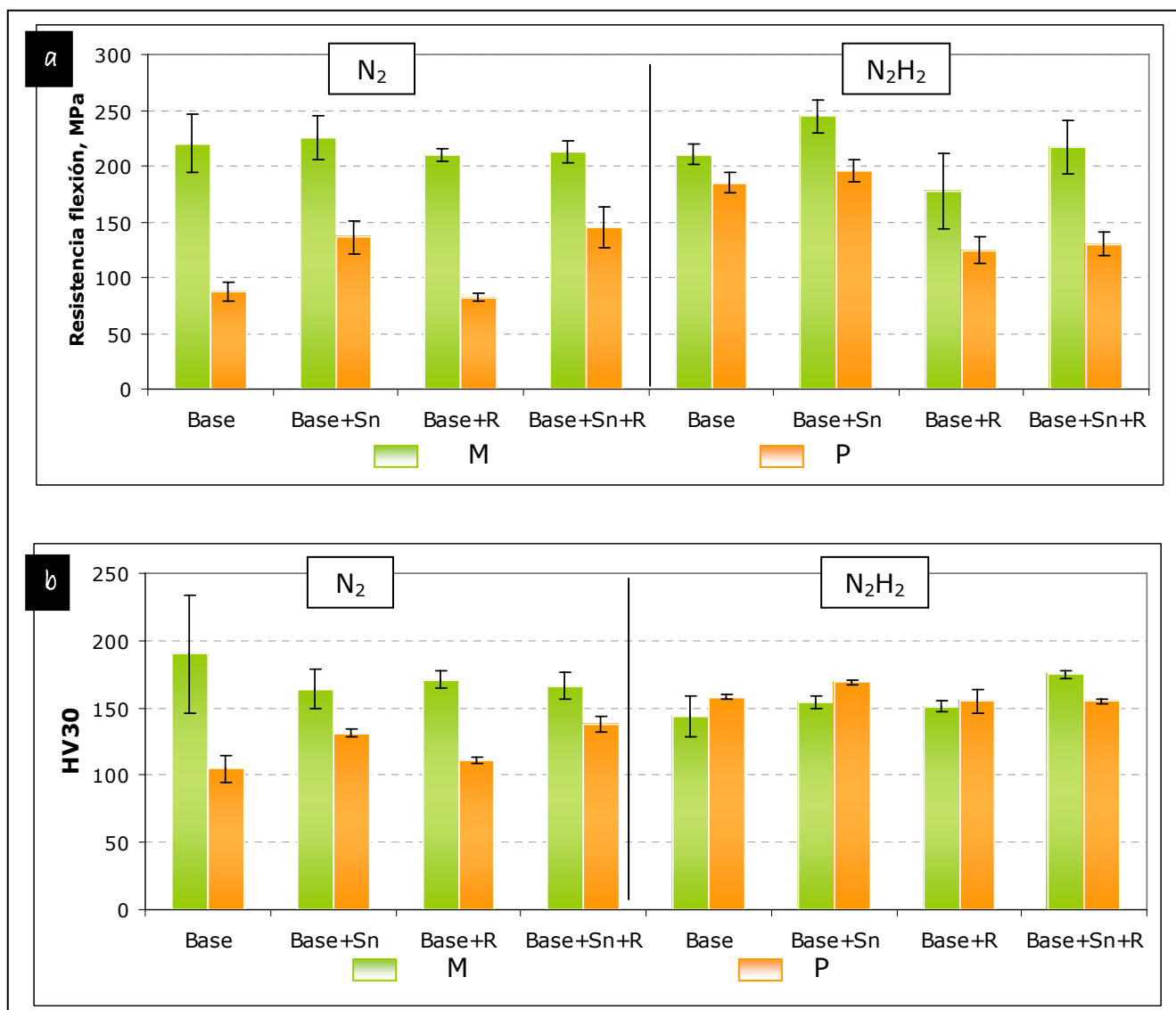


Figura 4.113. (a) Resistencia a flexión y (b) dureza de las aleaciones y los materiales compuestos compactados a 300 MPa y sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N₂H₂ y N₂.

Los materiales compuestos base mezcla presentan valores superiores con respecto a la base prealeada, al igual que ocurre con las aleaciones. La incorporación de estaño al material compuesto supone una mejora en los valores de resistencia a flexión y dureza principalmente cuando se sinteriza en N₂, ya que

ninguna de ellas se beneficia por el estaño en N_2H_2 . En ninguno de los casos se superan de forma significativa los valores que presenta la aleación base mezcla o con estaño. Como se viene observando, la incorporación de estaño a la aleación mezcla no supone una mejora ni en densidad ni en propiedades mecánicas.

Los materiales compuestos con base prealeada sólo presentan valores de resistencia a flexión superiores a la aleación base con o sin estaño cuando se comparan los resultados obtenidos en N_2H_2 . En N_2 presentan siempre valores inferiores a la base. La adición de estaño junto al refuerzo supone una mejora con respecto a la simple adición de refuerzo independientemente de la atmósfera empleada.

En relación a la dureza, sólo en el caso de adicionar Sn y TiCN y sinterizar en N_2H_2 se consigue superar ligeramente el valor de la aleación base, ya que en N_2 , los valores son similares.

A continuación se muestran los resultados de la porosidad en la Tabla 4.29 y microestructuras (Fig. 4.114) de los materiales compuestos comparados con sus aleaciones base.

Los valores de porosidad, acordes con los valores de densidad encontrados, reflejan perfectamente que no se han producido grandes cambios al adicionar estaño en los materiales con base mezcla.

Tabla 4.29. Porosidad de las aleaciones y los materiales compuestos compactados a 300 MPa y consolidados a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

Aleación		Porosidad ,%	
		N_2H_2	N_2
Alumix 123	M	3.08 ± 0.02	3.11 ± 0.05
Alumix 123 + TiCN	M+R	2.57 ± 0.03	1.99 ± 0.06
Alumix 123 +Sn + TiCN	M+Sn+R	2.54 ± 0.07	2.04 ± 0.04
AA2014	P	5.15 ± 0.04	3.30 ± 0.03
AA2014 + TiCN	P+R	3.52 ± 0.04	2.05 ± 0.02
AA2014 + Sn +TiCN	P+Sn+R	2.05 ± 0.06	1.78 ± 0.01

Sin embargo se ha reducido la porosidad de manera drástica con respecto a la aleación base prealeada cuando se adiciona de manera conjunta estaño y el refuerzo cerámico, como reflejan igualmente las microestructuras en las micrografías de la Figura 4.114 y 4.115.

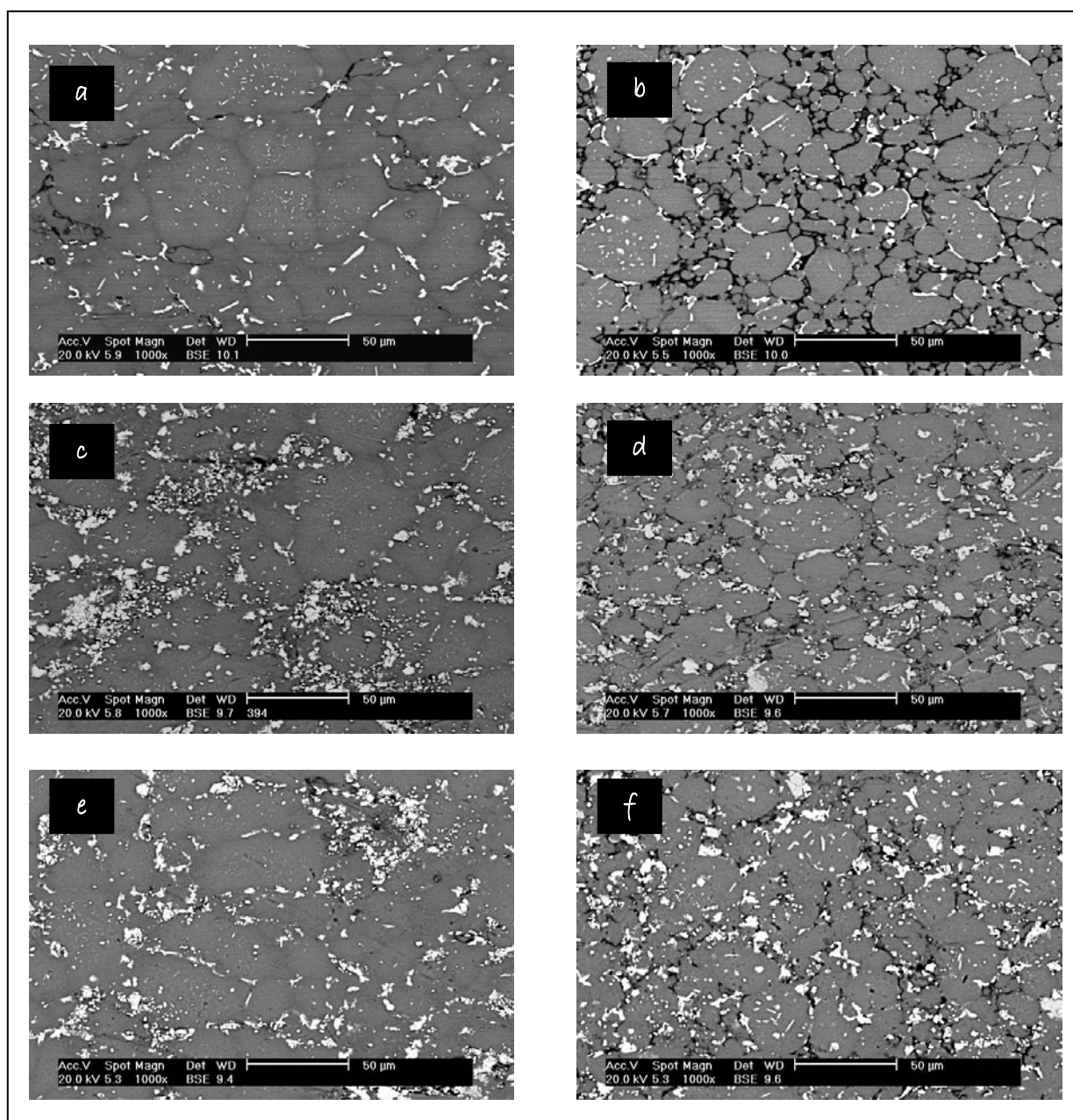


Figura 4.114. Microestructura de (a) Alumix 123 (M), (c) Alumix 123 + TiCN (M+R), (e) Alumix 123 + Sn + TiCN (M+Sn+R), (b) AA2014 (P), (d) AA2014+ Sn (P+Sn) y (f) AA2014+Sn+TiCN (P+Sn+R) sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 .

La Figura 4.114 muestra que en el caso de los materiales compuestos base mezcla sinterizados en N_2H_2 no hay diferencias significativas entre las microestructuras, presentando una distribución similar de las zonas ricas en cobre (Fig 4.114 c y e) apreciándose en ambos casos zonas donde el cobre elemental está rodeado por partículas de cerámico como se comentó en el apartado 4.8.

Los materiales compuestos con base prealeada presentan entre sí mayores diferencias a nivel microestructural, de manera coherente a los resultados de reducción de porosidad mostrados en la Tabla 4.29.

Cuando se sinteriza en N_2 (Fig. 4.115), tampoco se aprecian cambios significativos entre las microestructuras de los materiales compuestos base mezcla. Como se comentó anteriormente, la porosidad presente en la aleación base (M) se encuentra ahora rellena por las partículas cerámicas pero la adición de estaño no supone ningún beneficio a nivel microestructural.

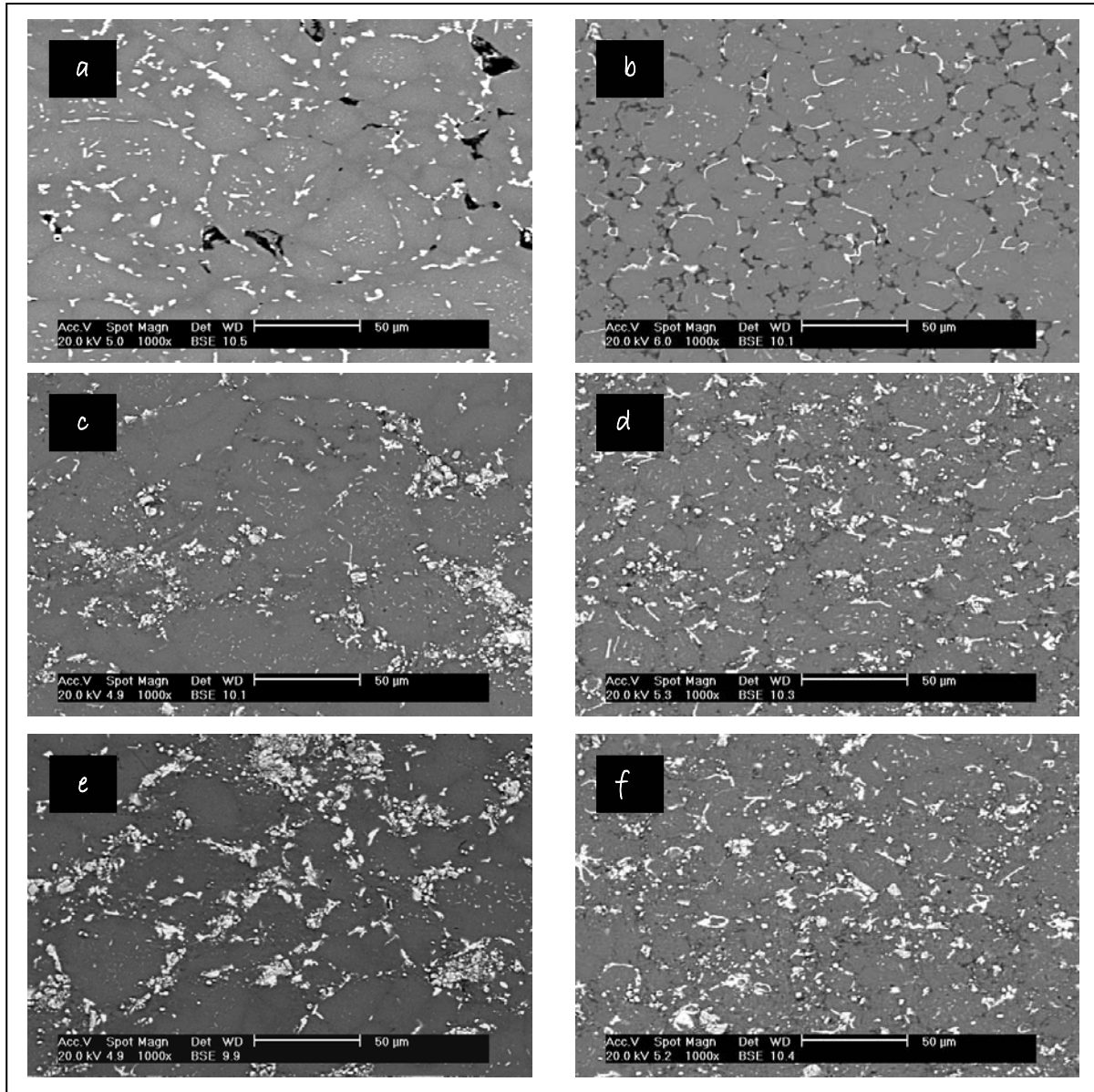


Figura 4.115. Microestructura de (a) Alumix 123 (M), (c) Alumix 123 + TiCN (M+R), (e) Alumix 123 + Sn + TiCN (M+Sn+R), (b) AA2014 (P), (d) AA2014+ Sn (P+Sn) y (f) AA2014+Sn+TiCN (P+Sn+R) sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N_2 .

Si que se puede apreciar una importante disminución de la porosidad y una distribución más homogénea de las zonas ricas en cobre de los materiales compuestos base prealeada, cuya sinterización parece mucho más avanzada tal y

como se comentó en el apartado 4.8 tras adicionar TiCN con la adición conjunta de estaño. Esta disminución de la porosidad es especialmente significativa en N_2 .

No obstante, la mayor evolución estructural se observa al comparar la microestructura de la Figura 4.114 (b) perteneciente a la aleación prealeada (P) sinterizada en N_2H_2 con respecto a la de la Figura 4.115 (f) perteneciente al material compuesto P+Sn+TiCN sinterizado en N_2 , que refleja el incremento de densidad relativa del 82 al 93.6% de la Tabla 4.28.

Por último, en las Figuras 4.116 y 4.117 se muestra la distribución del tamaño de los poros de los materiales compuestos que incluyen estaño en su composición.

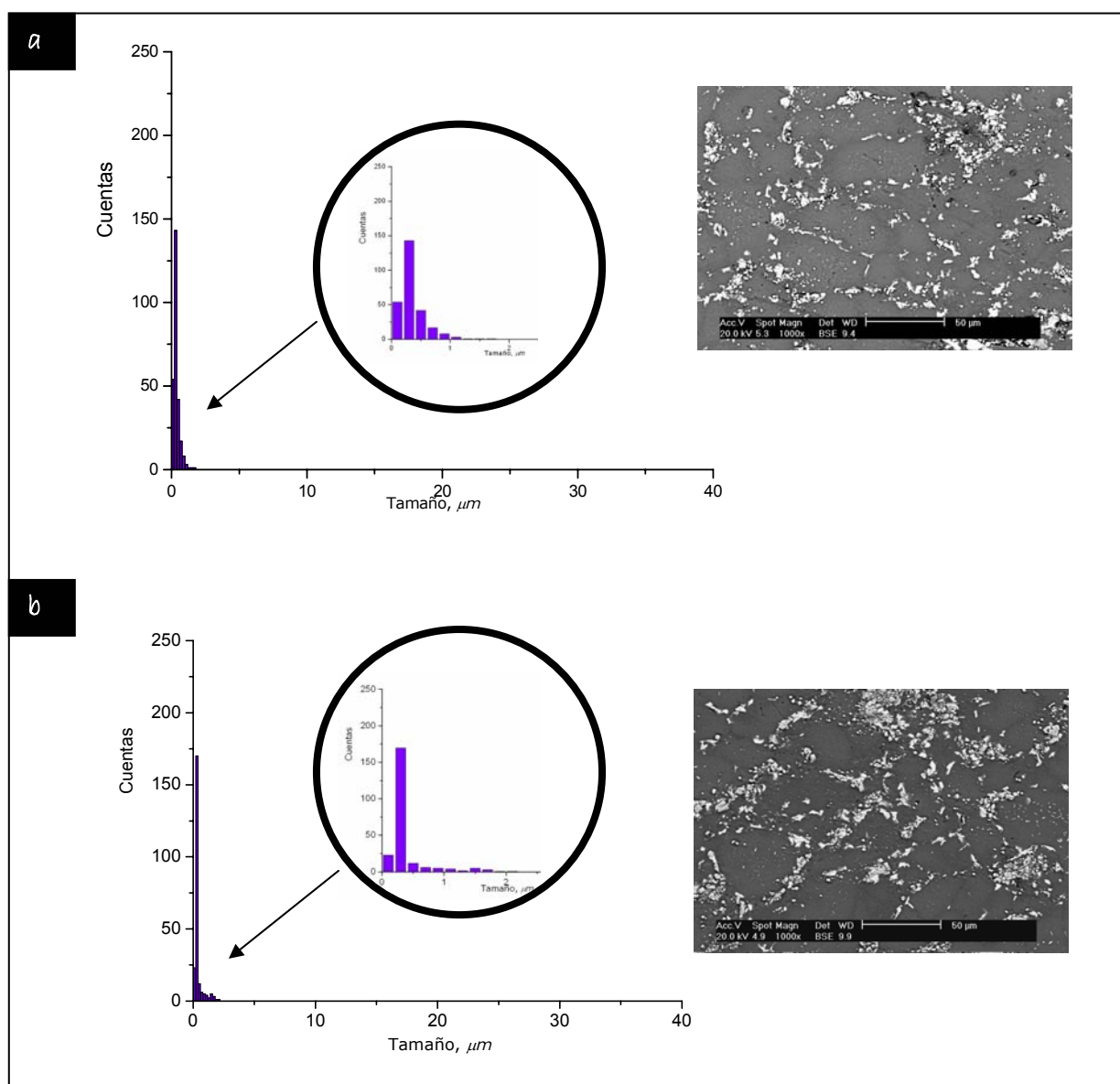


Figura 4.116. Distribución del tamaño de los poros de los materiales compuestos base mezcla sinterizados en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

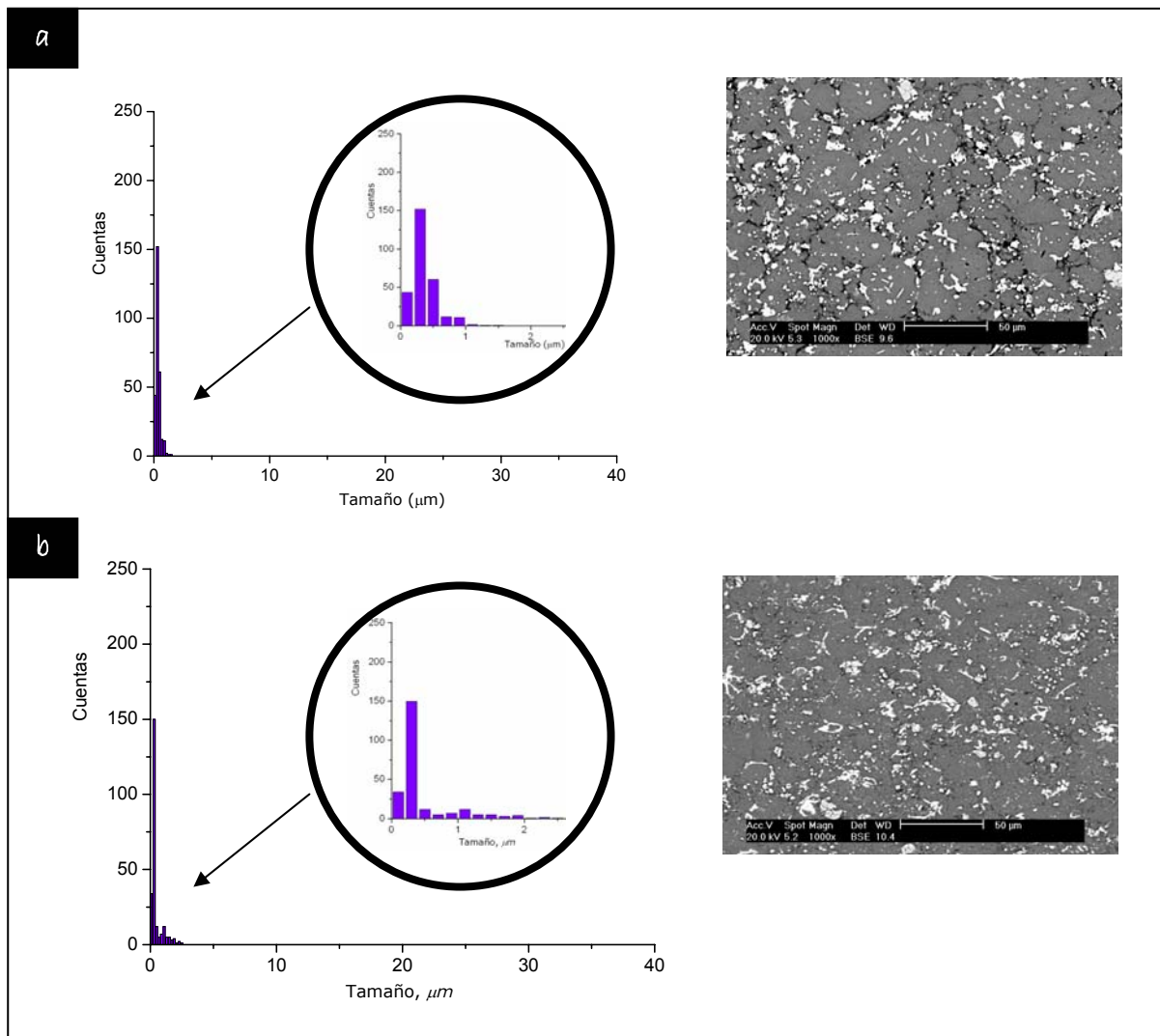


Figura 4.117. Distribución del tamaño de los poros de los materiales compuestos base prealeada sinterizados en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

Como se puede comprobar las figuras no son muy diferentes de las encontradas en el material compuesto sin estaño (Fig. 4.101 y 4.102), pero si presentan algunas diferencias. La más destacable es la reducción de la porosidad a tamaños menores a 1 μm en N_2H_2 así como la presencia, en ambas atmósferas y aleaciones, de una fracción de tamaño muy pequeño e inferior a 0.2 μm , lo que pudiera contribuir al incremento en la resistencia a flexión mostrado en la Figura 4.113.

Comparando ambos materiales, se puede ver que las distribuciones son algo más estrechas para el caso de los materiales base mezcla. En líneas generales el tamaño de los poros es ambas aleaciones es muy similar siendo inferior a una micra.

b. Presión de compactación: 700 MPa

Los valores de densidad en verde y del sinterizado que se obtienen empleando una presión de compactación de 700 MPa son los que se muestran en la Figura 4.118.

A partir de esta representación se comprueba que los valores de densidad del sinterizado de los materiales compuestos que incluyen estaño son menores que sus densidades en verde, a excepción del material base prealeado con estaño, refuerzo de TiCN y sinterizado en N_2 .

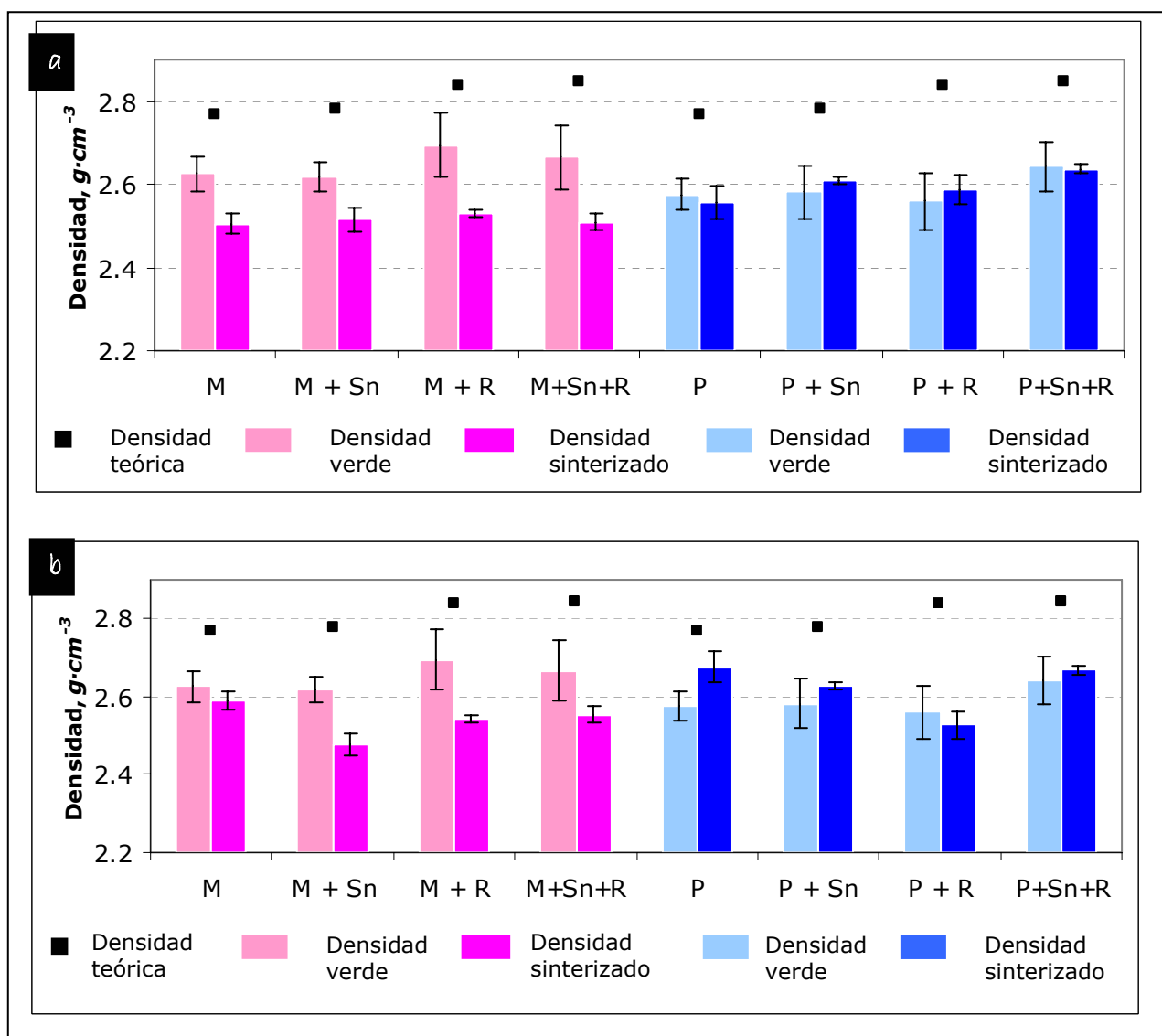


Figura 4.118. Densidad en verde y densidad del sinterizado de las aleaciones y los materiales compuestos compactados a 700 MPa y sinterizado a 590°C durante 60 minutos en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

Con estos resultados se comprueba que los valores de densidad del sinterizado de los materiales compuestos que incluyen estaño son menores que sus densidades en verde, a excepción del material compuesto base prealeado con estaño sinterizado en N_2 . Estos valores ponen de manifiesto que el incremento de presión de compactación no beneficia la densidad alcanzada y consecuentemente la densificación.

A partir de los valores de densidad relativa de la Tabla 4.30 se comprueba que, tanto los valores en verde como del sinterizado, no experimentan grandes mejoras con respecto a las aleaciones base.

Tabla 4.30. Densidad relativa en verde y del sinterizado de las aleaciones base y de los materiales compuestos compactados a 300 y 700 MPa y sinterizadas a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

Aleación		Densidad relativa, %		
		Verde	Sinterizado N_2H_2	Sinterizado N_2
		300 MPa	300 MPa	300 MPa
Alumix 123	M	93.1 ± 1.5	89.7 ± 1.0	89.2 ± 0.5
Alumix 123 + Sn	M + Sn	92.5 ± 1.2	88.8 ± 1.0	88.7 ± 0.7
Alumix 123 + TiCN	M + R	93.8 ± 1.2	87.7 ± 0.3	88.5 ± 0.3
Alumix 123 + Sn + TiCN	M+Sn+R	93.1 ± 0.9	88.2 ± 0.6	88.1 ± 0.5
AA2014	P	83.4 ± 1.3	82.1 ± 1.6	90.1 ± 0.4
AA2014 + Sn	P + Sn	83.7 ± 1.1	86.1 ± 1.2	90.4 ± 0.5
AA2014 + TiCN	P+R	88.6 ± 1.2	82.5 ± 0.6	89.1 ± 0.5
AA2014 + Sn + TiCN	P+Sn+R	86.8 ± 1.1	89.2 ± 0.3	93.6 ± 0.1
		700 MPa	700 MPa	700 MPa
Alumix 123	M	94.8 ± 1.7	90.5 ± 0.4	93.5 ± 0.6
Alumix 123 + Sn	M + Sn	94.2 ± 0.1	90.5 ± 0.6	89.1 ± 0.5
Alumix 123 + TiCN	M + R	94.9 ± 1.4	89.1 ± 0.8	89.5 ± 0.5
Alumix 123 + Sn + TiCN	M+Sn+R	93.5 ± 1.1	88.06 ± 0.5	89.6 ± 0.3
AA2014	P	93.0 ± 1.5	91.5 ± 0.8	96.5 ± 0.4
AA2014 + Sn	P + Sn	92.9 ± 1.2	93.9 ± 0.7	94.5 ± 0.6
AA2014 + TiCN	P+R	90.4 ± 0.9	91.2 ± 0.4	89.1 ± 0.4
AA2014 + Sn + TiCN	P+Sn+R	92.7 ± 1.3	92.5 ± 0.3	93.6 ± 0.2

Resulta igualmente llamativo que, mientras que al compactar a 300 MPa se obtenían algunos valores de densidad relativa del sinterizado de los materiales compuestos superiores a las aleaciones base, al aumentar la presión de

compactación a 700 MPa, en muchos casos no se consiguen alcanzar los valores de densidad relativa de estas.

Como se puede ver en la Figura 4.119, en la densificación de los materiales compuestos también se comprueba la influencia del incremento de presión de compactación.

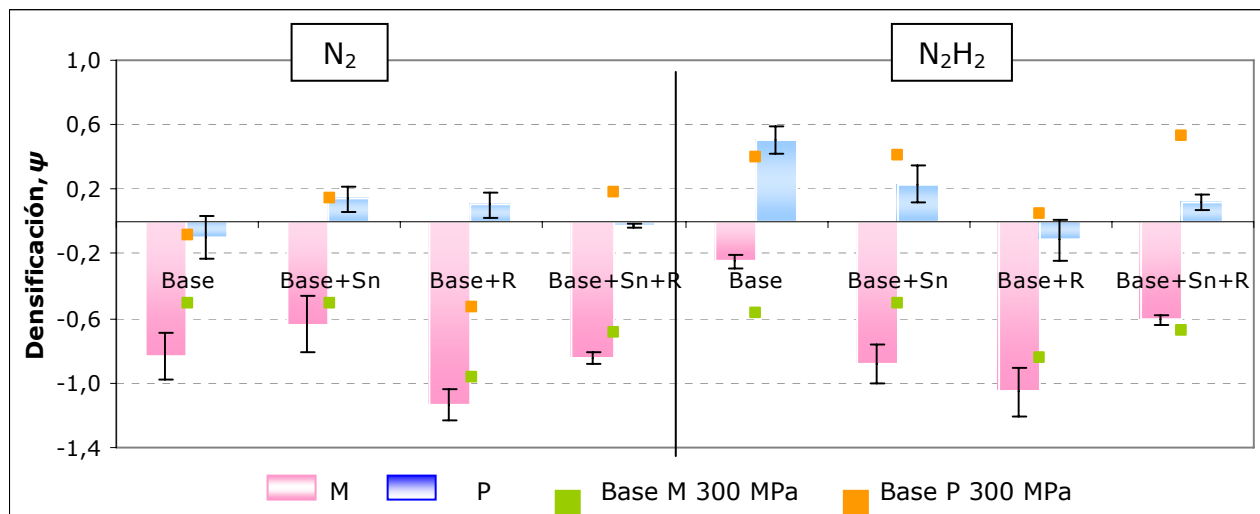


Figura 4.119. Densificación de Alumix 123 (M), Alumix 123 + Sn (M+Sn), Alumix 123 + TiCN (M+R), Alumix 123+Sn+TiCN (M+Sn+TiCN); AA2014 (P), AA2014 + Sn (P+Sn), AA2014+ TiCN (P+R), y AA2014+Sn+TiCN (P+Sn+TiCN), compactados a 700 MPa y sinterizadas a 590°C en N₂H₂ y N₂.

En el caso de los materiales compuestos base mezcla, la adición de estaño implica una mejora de la densificación del material compuesto, sobre todo en N₂, llegándose a alcanzar en este caso un valor de densificación menor no solo con respecto al material compuesto sino con respecto al que presenta la aleación base y la aleación base con estaño, lo que refleja un menor hinchamiento.

Por otro lado, en los materiales compuestos con base prealeada, la incorporación de estaño junto con TiCN da lugar a una disminución de la densificación si se compara con el material compuesto sin estaño al sinterizar en N₂H₂. Sin embargo, cuando se sinteriza en N₂, añadir estaño permite un incremento de la densificación, de modo que este vuelve a ser positivo. No obstante, en ninguna atmósfera se mejoran los valores de densificación que presenta la aleación base.

Se comprueba, por tanto, que la incorporación de estaño al material compuesto solo consigue mejorar ligeramente los valores obtenidos, tanto de densidad como de densificación, con respecto al material sin estaño.

En la Figura 4.120 se presentan los valores de resistencia a flexión y dureza de las aleaciones y los materiales compuestos compactados a 700 MPa.

En el caso de los materiales compuestos base mezcla, tanto los valores de resistencia a flexión como de dureza del material compuesto con estaño no presentan grandes diferencias a consecuencia de la adición de estaño, salvo un pequeño incremento en la resistencia a flexión al comparar ambos materiales M+R y M+Sn+R respectivamente.

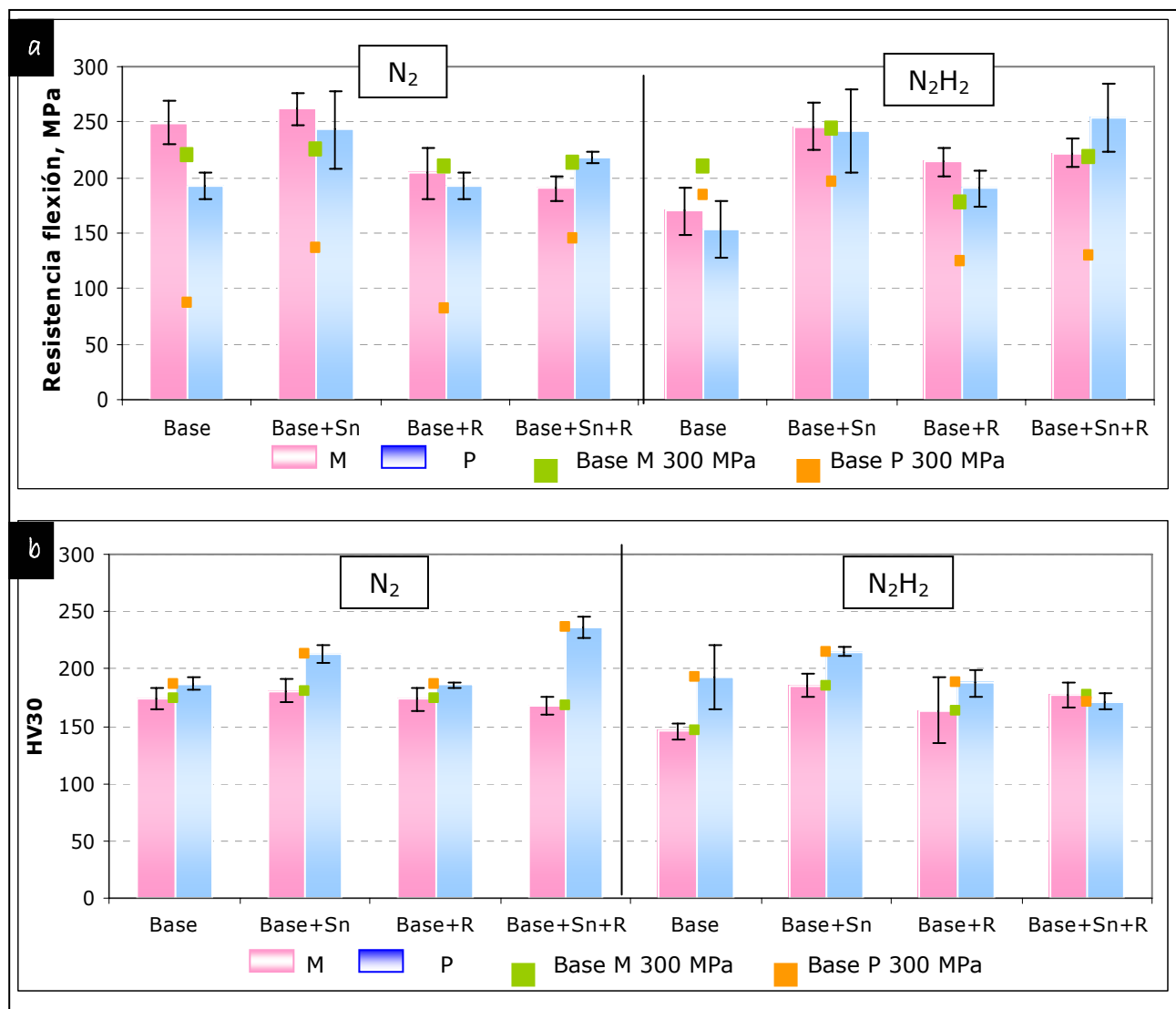


Figura 4.120. (a) Resistencia a flexión y (b) dureza de las aleaciones y los materiales compuestos compactados a 700 MPa y sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N₂H₂ y N₂.

El beneficio derivado de la adición del refuerzo y estaño sólo adquiere importancia al compararse con la aleación base. La adición de estaño a la misma sigue siendo la mejor aportación en cualquiera de las dos atmósferas, en lo que a resistencia flexión y dureza se refiere.

Sin embargo, cuando se emplea la base prealeada, se observa una mejora al añadir estaño tanto en el valor de resistencia a flexión como de dureza, en ambas

atmósferas. El beneficio principal se obtiene cuando se sinteriza en N_2 donde la resistencia a flexión alcanza el valor de 254 MPa comparada con los 190 MPa gracias a la adición de estaño al material compuesto; así como un incremento de 240 a 254 si se compara el máximo valor de la aleación P+Sn y la acción conjunta de la adición de refuerzo y estaño (P+Sn+R) en N_2 . La dureza presenta igualmente un fuerte incremento alcanzando en N_2 gracias a la adición de estaño y TiCN los mayores valores, hasta de 240 HV30 y siempre superiores a la matriz.

Este resultado permite destacar la singularidad de la sinterización de estas aleaciones donde queda reflejado la influencia de las distintas variables: estado de la aleación base, adición de traza, adición de refuerzo así como presión de compactación y atmósfera de sinterización. La acción conjunta de todas ellas permite obtener no solo valores de densificación positiva sino valores de resistencia a flexión y dureza incrementados.

En la Tabla 4.31 aparece reflejada la porosidad de los distintos materiales a estudiar.

Tabla 4.31. Porosidad de las aleaciones y los materiales compuestos compactados a 700 MPa y sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 y N_2 .

Aleación		Porosidad, %			
		300 MPa		700 MPa	
		N_2H_2	N_2	N_2H_2	N_2
Alumix 123	M	3.08 ± 0.02	3.11 ± 0.05	3.27 ± 0.04	3.09 ± 0.02
Alumix 123 + TiCN	M+R	2.57 ± 0.03	1.99 ± 0.06	3.19 ± 0.05	2.92 ± 0.04
Alumix 123+Sn+TiCN	M+Sn+R	2.51 ± 0.07	2.04 ± 0.04	3.08 ± 0.07	2.89 ± 0.06
AA2014	P	5.15 ± 0.04	3.30 ± 0.08	4.35 ± 0.03	2.82 ± 0.07
AA2014 + TiCN	P+R	3.52 ± 0.04	2.05 ± 0.02	3.11 ± 0.04	3.01 ± 0.05
AA2014+Sn+TiCN	P+Sn+R	2.02 ± 0.06	1.78 ± 0.01	2.55 ± 0.03	2.11 ± 0.07

En las Figuras 4.121 y 4.122 se muestran las microestructuras de los materiales compuestos con y sin estaño comparadas con las microestructuras de las aleaciones base.

En el caso de los materiales compuestos base mezcla, y al igual que se vio para el apartado anterior, no se aprecian diferencias significativas a nivel microestructural si se compara con la aleación base. La única diferencia apreciable es la presencia del refuerzo entre ciertos límites de partícula rellenando la porosidad.

Sin embargo, nuevamente, en los materiales compuestos con base prealeada si que se aprecian diferencias en las microestructuras cuando se adiciona tanto el refuerzo como el refuerzo y estaño. La incorporación del estaño a la composición de la aleación vuelve a dar lugar a una microestructura con una apariencia mucho más compacta, con una porosidad disminuida y con mejor distribución de las zonas ricas en cobre.

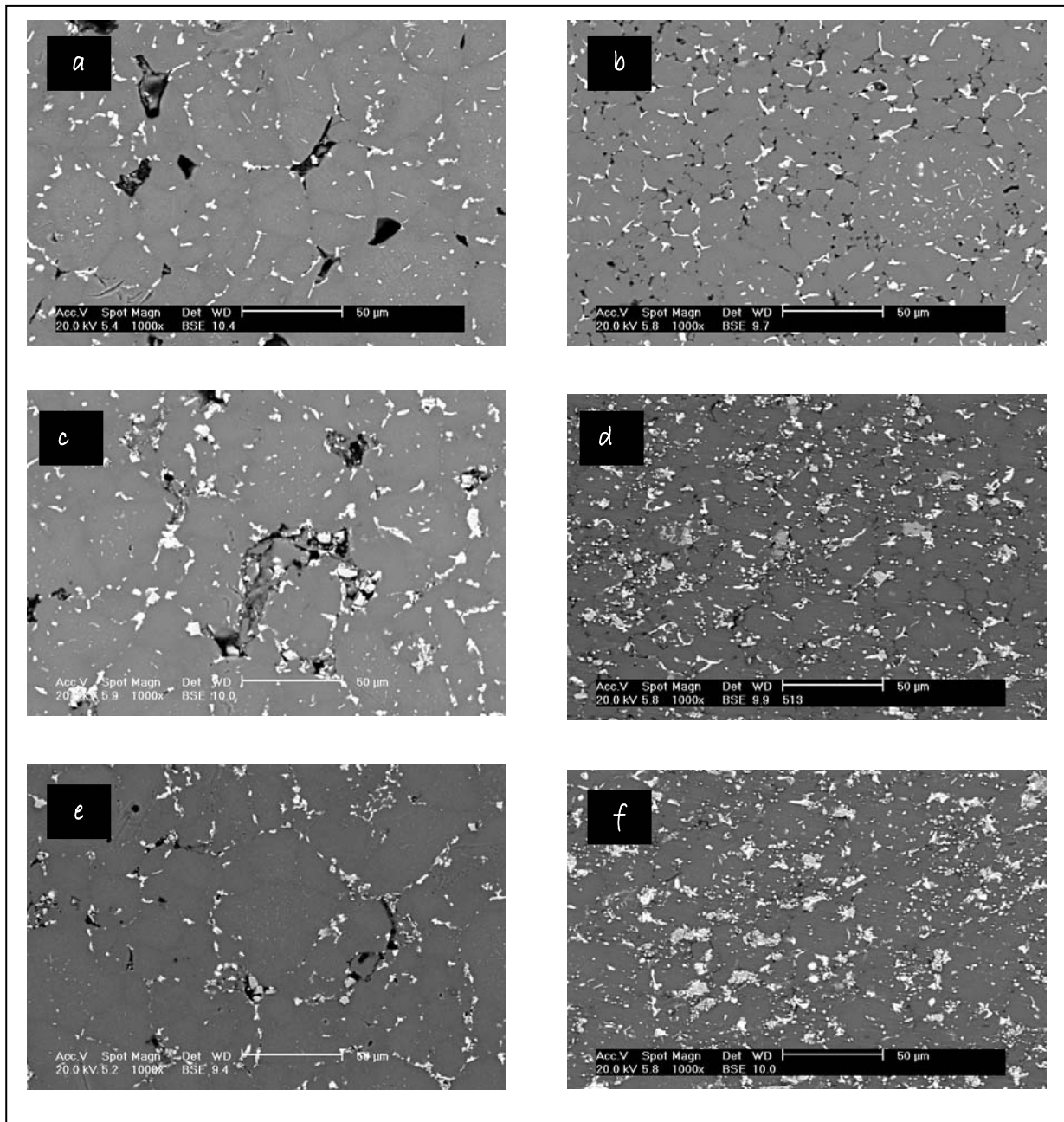


Figura 4.121. Microestructura de (a) Alumix 123 (M), (c) Alumix 123 + TiCN (M+R), (e) Alumix 123 + Sn + TiCN (M+Sn+R), (b) AA2014 (P), (d) AA2014+ Sn (P+Sn) y (f) AA2014+Sn+TiCN (P+Sn+R) compactados a 700 MPa sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N_2H_2 .

A continuación se muestran las distribuciones de la porosidad de los materiales compuestos. En la Figura 4.123 están representadas las distribuciones de los materiales compuestos base mezcla, y en la Figura 4.124 las correspondientes a los materiales compuestos base prealeada.

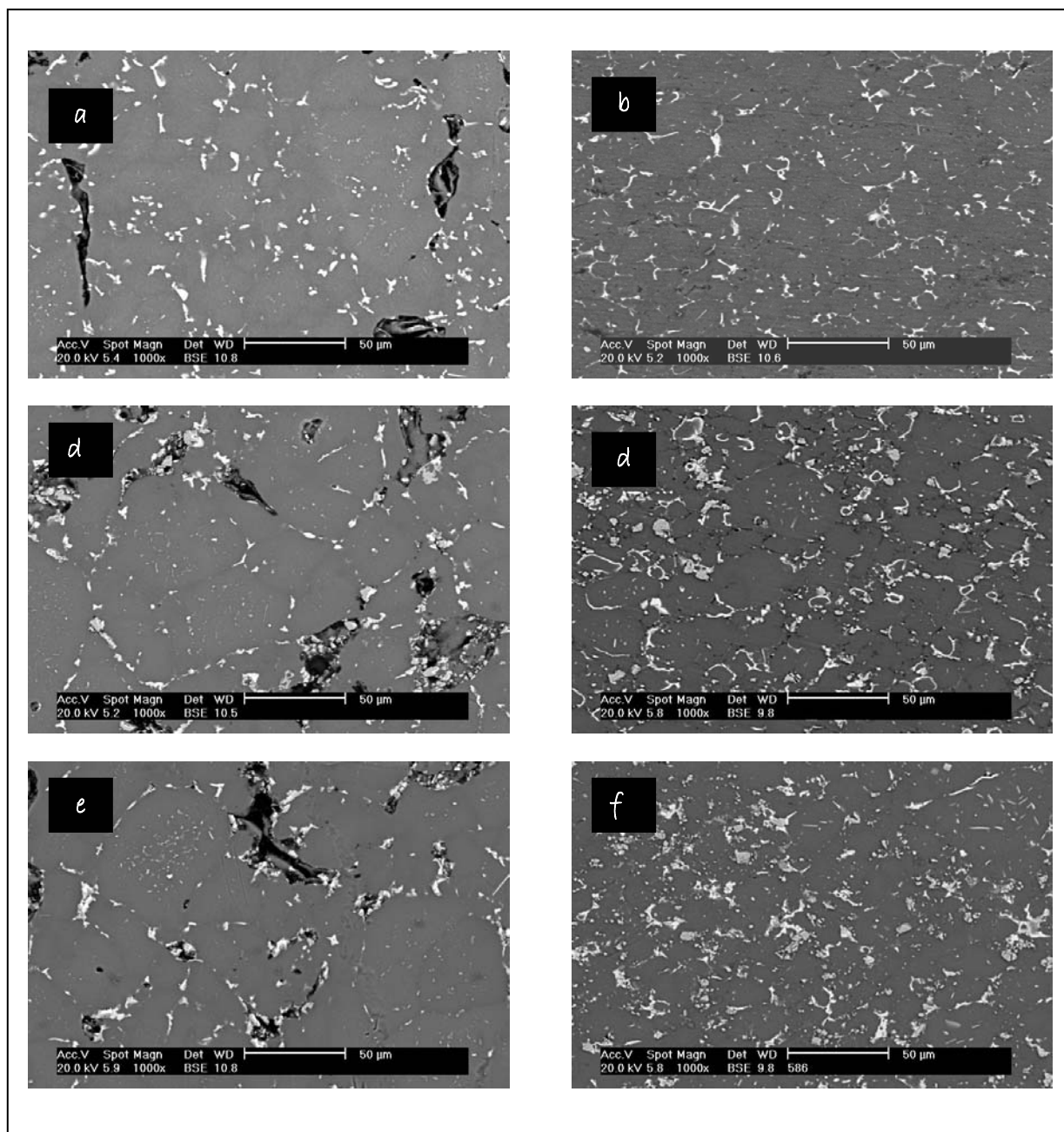


Figura 4.122. Microestructura de (a) Alumix 123 (M), (c) Alumix 123 + TiCN (M+R), (d) Alumix 123 + Sn + TiCN (M+Sn+R), (b) AA2014 (P), (d) AA2014+ Sn (P+Sn) y (f) AA2014+Sn+TiCN (P+Sn+R) compactados a 700 MPa sinterizados a 590°C durante 60 minutos en N_2 .

En este caso, aunque el tamaño de poro casi no sufre modificación respecto a presiones de compactación menores, si se observa un incremento en el tamaño medio de poro de los materiales compuestos base mezcla. Este incremento

apreciable en las microestructuras (Fig. 4.114, 4.115, 4.121 y 4.122) puede ser la causa de la disminución en la resistencia a flexión que sufren estos materiales.

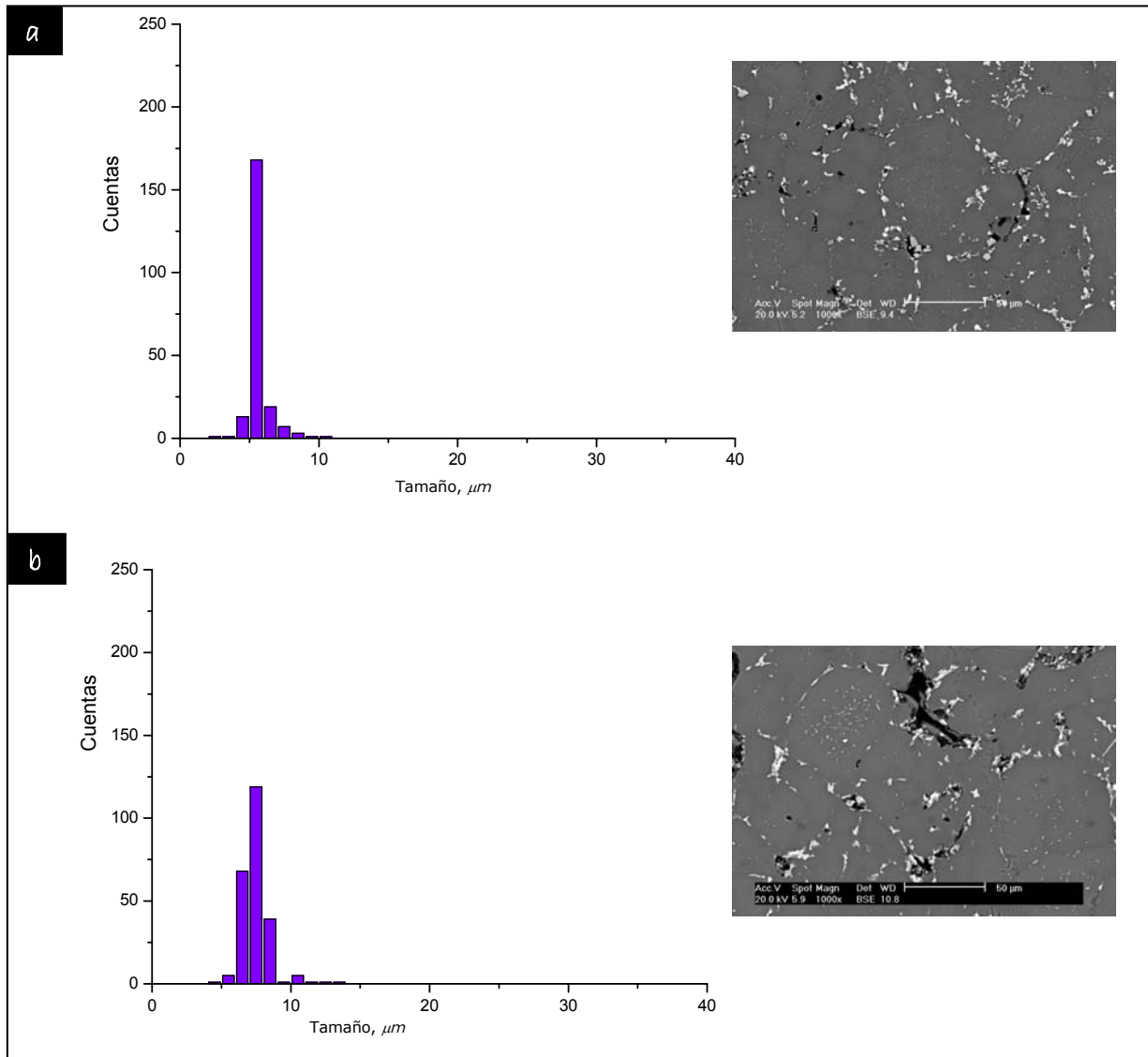


Figura 4.123. Distribución del tamaño de los poros de los materiales compuestos base mezcla sinterizados en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

Por otro lado, se observa al igual que en la microestructura que el tamaño de los poros para los materiales compuestos base prealeada es menor (Fig. 4.124), lo que puede igualmente justificar el incremento de resistencia a flexión que experimentan los materiales compuestos, especialmente sinterizados en N_2 .

Finalmente, por ello, en base a los resultados analizados, un incremento de la presión de compactación y la incorporación de estaño beneficia a los materiales compuestos con base prealeada sinterizados en N_2 , que se refleja tanto en la disminución de la porosidad, la mejora microestructural y el incremento de los valores de la resistencia a flexión y dureza.

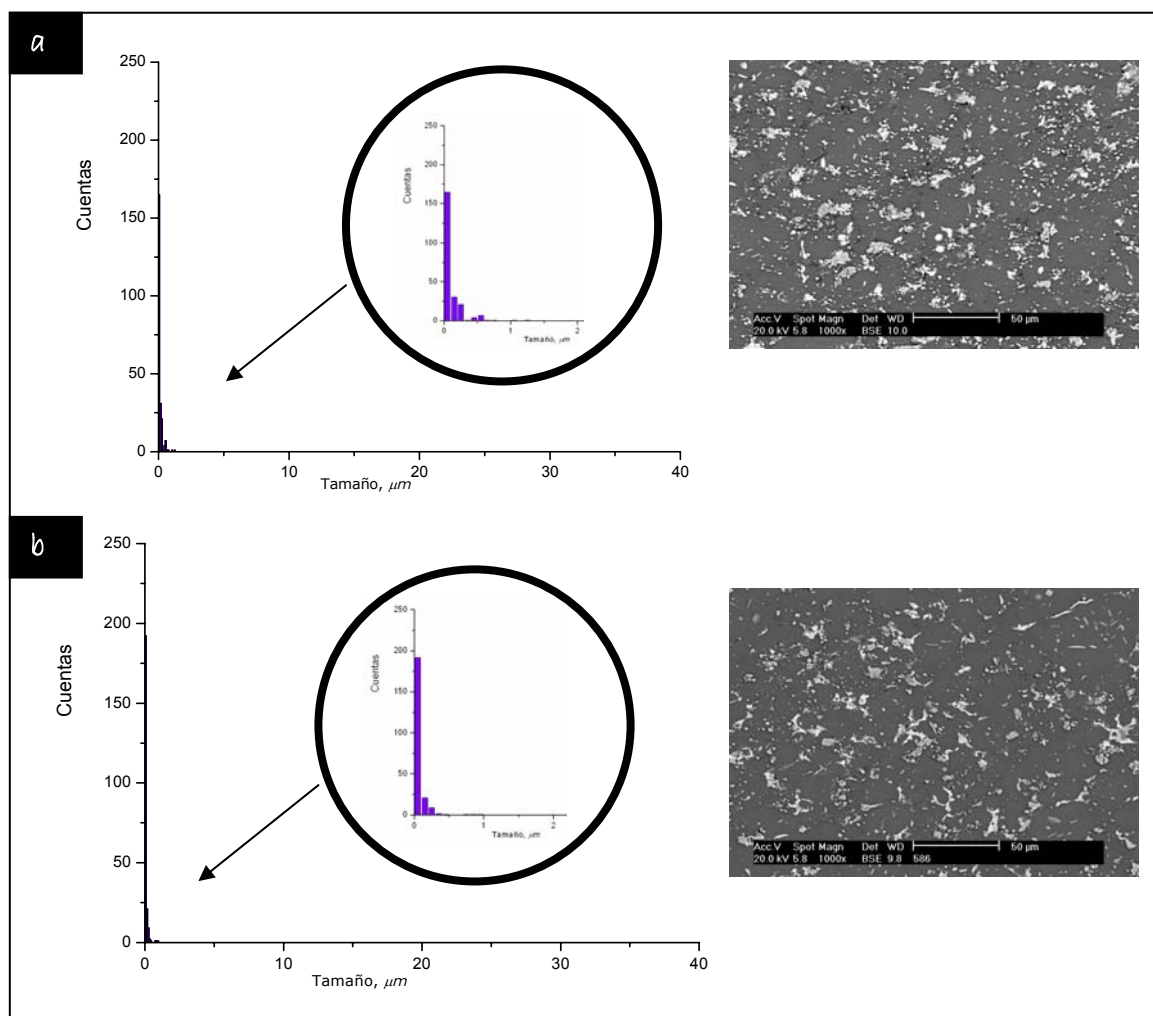


Figura 4.124. Distribución del tamaño de los poros de los materiales compuestos base prealeada sinterizados en (a) N_2H_2 y (b) N_2 .

- 1 Miura S., Machida Y., Hirose Y., Yoshimura R., *The effect of varied alloying methods on the properties of sintered aluminum alloys*, Proceedings 1993 Powder Metallurgy World Congress (1993) 571-574
- 2 Kehl W., Fischmeister, *Liquid phase sintering of Al-Cu compacts*, Powder Metallurgy, 23-3 (1980) 113-119
- 3 Wantanabe T., Yamada K., *Effects of methods of adding copper on the strength of sintered aluminum copper alloys*, Internacional Journal of Powder Metallurgy, 4-3 (1968) 37-47
- 4 Danninger H., Neubing N.C., Gradl J., *Sintering of High Strength Al-Zn-Mg-Cu alloys to controlled dimensions*, Proceedings 1998 Powder Metallurgy World Congress (1998) 272-277
- 5 Dudas J.H., Dean W.A., International Journal of Powder Metallurgy 5-21 (1969)
- 6 Dudas J.H., Thompson C.B. Modern Development in Powder Metallurgy 5-19 (1971)
- 7 Martin J.M., Castro F. J., *Liquid phase sintering of P/M aluminium alloys: effect of processing conditions*, Journal of Materials Processing Technology, 143-144 (2003) 814-821
- 8 Schaffer G.B. and Hall B.J., *The influence of the atmosphere on the sintering of aluminum*, Metall Mater Trans vol. 33A-10 (2002) 3279-3284
- 9 Pieczonka T., Schubert T., Baunack S., Kieback B., *Dimensional behaviour of aluminium sintered in different atmospheres*, Materials Science and Engineering A, 478 (2008) 251-256
- 10 Schaffer G.B., Hall B.J., Bonner S.J., Huo S.H., Sercombe T.B., *The effect of the atmosphere and the role of pore filling on the sintering of aluminium*, Acta Materialia 54 (2006) 131-138
- 11 Sercombe T.B., Schaffer G.B., *The effect of trace elements on the sintering of Al-Cu alloys*, Acta materialia, 47 (1999) 689
- 12 Shaffer G.B., Huo S.H., Drenan J., Auchterlonie G.J., *The effect of trace elements on the sintering of an Al-Zn-Mg-Cu alloy*, Acta Materialia, 49 (2001) 2671-2678
- 13 Sercombe T.B., Schaffer G.B., *On the use of trace additions of Sn to enhance sintered 2xxx series Al powder alloys*, Materials Science and Engineering A 268 (1999) 32-39
- 14 Schaffer G.B. et al., *The effect of tin and nitrogen on liquid phase sintering...*, Acta Materialia (2008), doi 10.1016/j.actamat.2008.01.047
- 15 Caley W.F., Paton B., Bishop D.P., Kipouros G.J., *On Enhancing the Interfacial Chemistry of a Simulated AA2014-SiCp Composite Material*, Journal of Materials Science, 38 5 (2003) 1755-1765
- 16 Youseffi M., Showaiter N., *PM processing of elemental and prealloyed 6061 aluminium alloy with and without common lubricants and sintering aids*, Powder Metallurgy, 49 3 (2006) 240-252
- 17 Youseffi M., Showaiter N., Martyn M.T., *Sintering and mechanical properties of prealloyed 6061 Al powder with and without common lubricants and sintering aids*, Powder Metallurgy, 48 4 (2006) 332-339

- 18 Ruiz-Navas E.M., Delgado M.L., Torralba J.M., 2014 based MMCs: properties improvement by (TiCN)_p and trace additions, *Journal of Materials Science* 41 (2006) 3735-3741
- 19 Benjamin J.S., Volin T.E., *The Mechanism of Mechanical Alloying*, *Metallurgical Transactions*, 5 (1974) 1929-1934
- 20 Gilman P.S., Nix A.P., *The Structure and Properties of Aluminum Alloys Produced by Mechanical Alloying: Powder Processing and Resultant Powder Structures*, *Metallurgical Transactions A*, 12A (1981) 813-823
- 21 Fleetwood M.J., *Mechanical alloying – the development of strong alloys*, *Materials Science and Technology*, 2 (1986) 1176-1182
- 22 Schaffer G.B., McCormick P.G., *Mechanical alloying*, *Materials Forum*, 16 (1992) 91-97
- 23 Cho J.S., Kwun K., *Diffusion in Mechanically Alloyed Al-4Mg alloy*. *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 27 (1992) 1813-1816
- 24 Lu L., Lai M.O., *Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying*, *Materials & Design*, 16-1 (1995) 33-39
- 25 Lu L., Lai M.O., Zhang S., *Diffusion in Mechanical Alloying*, *Journal of Materials Processing Technology* 67 (1997) 100-104
- 26 Lu L., Lai M.O., *Mechanical Alloying*, Ed. Kluwer Academic, 1998
- 27 Moshksar M.M., Zebarjad S.M., *Morphology and Size Distribution of Aluminum Powder during Milling Process*, *Iranian Journal of Science and Technology*, 23-3 (1999) 239-250
- 28 Liu Z.Y., Loh N.H., Khor K.A., Tor S.B., *Mechanical alloying of TiC/M2 high speed steel composite powders and sintering investigation*, *Materials Science and Engineering*, A311 (2001) 13-21
- 29 Fogagnolo, J.B., *Estudo do Processo de Fabricacao de Materiais Compósitos de Matriz de Alumínio por Metallurgia do Pó, via Moagem de Alta Energia e Extrusao*. Tesis Doctoral (2000)
- 30 Ruiz Amador D., *Obtención de Aceros Pulvimetalúrgicos de Baja Aleación mediante Polvos Aleados Mecánicamente: Optimización, Estudio y Comparación con la Vía Convencional*. Tesis Doctoral (2003)
- 31 Eckert J., Holzer J.C., Krill C.E., Jonson W.L., *Structural and Thermodynamic Properties of nanocrystalline fcc metals prepared by Mechanical Alloying*, *Journal of Materials Research*, 7 (1992) 1751-1761
- 32 Sankar R., Singh P., *Synthesis of 7075 Al/SiC particulate composite powders by mechanical alloying*, *Materials Letters* 36 (1998) 201-205
- 33 Ruiz-Navas, E.M., *Materiales Compuestos de Matriz Metálica Reforzados con Carburos. Optimización del Proceso de Obtención vía Aleación Mecánica*. Tesis Doctoral (1999)
- 34 Klug H.P., Alexander L., *X-ray procedures for Crystalline and Amorphous Materials*. Ed. John William & Son, 1954
- 35 Lü L., Lai M.O., Zang S., *Modeling of the mechanical-alloying process*, *Journal of Materials Processing Technology*, 52 (1995) 539-546

- 36 Ma E., Atzmon M., *Phase Transformations induced by mechanical alloying in binary system*, Materials Chemistry and Physics, 39 (1995) 249-267
- 37 Suryanarayana C., Ivanov E., Boldyrev V.V., *The Science and the Technology of Mechanical Alloying*, Materials Science and Engineering, vol. A304-306 (2001) 151-158
- 38 Van Vlack L.H., *Elements of Materials Science and Engineering*, Ed. Addison Wesley (1989) 110
- 39 Dieter D.E. *Mechanical Metallurgy*. Ed. McGraw Hill (1988) 239
- 40 German R.M., *Liquid Phase Sintering*, Ed. Plenum Press (1985) 240
- 41 Savitskii A.P., *Liquid phase sintering of the systems with interacting components*, Ed. Russian Academy of Sciences, Tomsk (1993) 293
- 42 Esper F.J., Leuze G., *The influence of the powder particle size on the properties of aluminium P/M parts*, Powder Metallurgy International, 3 (1971) 123-126
- 43 Neubing H.C., Jangg G., *Sintering of aluminium parts: the state-of-the-art*, Metal Powder Report, 42-5 (1987) 354-358
- 44 Ullrich W.J., *Practical considerations for fabricating aluminium P/M parts*, Progress in Powder Metallurgy, 42, Princeton, New Jersey (1986) 536-556
- 45 Kelh W., Fischmeister, *Liquid phase sintering of A-Cu compacts*, Materials Science Monographs, 14 Ed. Elsevier Scientific Publishing Company (1982) 269-274
- 46 Suryanarayana C., Chen G.H. and Froes F.H. (Sam), *Milling Maps for Phase Identification during Mechanical Alloying*, Scripta Metallurgica et Materialia, 26 (1992) 1727-1732
- 47 Cremer C.D., Cordiano J.J., *Recent development in the formation of aluminum and aluminum alloys by powder metallurgy*, AIME, 152 (1943) 152-165
- 48 Ziani A., Pelletier S., *Sintered 6061 Al prealloyed powder; processing and mechanical behavior*, International Journal of Powder Metallurgy, 35 8 (1999) 59-66
- 49 Ziani A., Pelletier S., *Supersolidus Liquid Phase Sintering Behavior of degassed 6061 Al powder*, International Journal of Powder Metallurgy, 35 8 (1999) 49-58
- 50 Nayer A., *The Metals Databook*, Ed. McGraw-Hill (1997) 768
- 51 Vaynman, S. and Zubelewicz, A., *Fatigue life prediction for low-tin lead-based solder at low strains*, International Journal of Fatigue, 13-4 (1991) 357
- 52 Abhijit K., Mainak G., Rabindra N.G., Bhaskar S.M., Ajoy K.R., *Evolution of mechanical and electrical properties of tin-lead and lead free solder to copper joint interface*, Materials Letters, 62-1 (2008) 151-154
- 53 Gómez Jimenez B., *Desarrollo de nuevos materiales compuestos de matriz hierro basados en el sistema Fe-TiCN*, Tesis Doctoral (2007)
- 54 Ruiz-Navas E.M., Delgado Tienda M.L., Benito González S., Gordo E.d, *Study of TiCN additions to an 2xxx series aluminim alloy*, Proceddings World Powder Metallurgy Congress, Korea (2006)

Capítulo 5. Conclusiones

Una vez analizados todos los resultados, se pueden extraer una serie de conclusiones parciales:

- *Respecto a la consolidación de las aleaciones base*

Los mejores valores de densidad del sinterizado y de densificación los presenta la aleación base prealeada cuando se sinteriza en N_2 . La aleación mezcla presenta una serie de problemas relacionados con la difusión y distribución de la fase líquida que tienen como consecuencia el hinchamiento del material.

En general, la aleación base prealeada presenta unos valores de resistencia a flexión iguales o menores que la aleación base mezcla, debido probablemente a la presencia de porosidad interconectada. Sin embargo, los valores de dureza de la aleación prealeada son superiores debido posiblemente a la densidad del sinterizado alcanzada y al estado de aleación.

El empleo de N_2H_2 no favorece la densificación de las aleaciones base debido a que la formación de hidruros de Al podría disminuir la presión parcial de H_2 , creando un gradiente del mismo entre los poros y la atmósfera externa que retarda el llenado de los poros.

- *Respecto a la adición de estaño*

La incorporación de este elemento favorece principalmente a la aleación prealeada ya que supone un incremento tanto de los valores de densidad del sinterizado y densificación como de la resistencia a flexión y dureza. En el caso de la aleación base mezcla, solo se observa una ligera mejora de los valores de resistencia a flexión y dureza.

El beneficio del estaño es mucho más destacado cuando se realiza la sinterización en N_2 ya que, cuando se alcanza la temperatura de sinterización, este se segrega a la superficie del líquido por tener menor tensión superficial, retrasando así la formación de nitruro de aluminio en la interfase líquido-vapor, que dificulta la difusión y distribución de la fase líquida.

- *Respecto a la molienda de la aleación mezcla y de la aleación mezcla con estaño*

La molienda de alta energía de ambas aleaciones se completa tras 30 horas.

Las distintas etapas de la molienda no se ajustan exactamente al modelo clásico propuesto por Benjamín y Volin. En el proceso de molienda de la aleación comienza con una etapa de deformación, seguido de una corta etapa de soldadura y, a diferencia del modelo clásico, la tercera etapa del proceso es una etapa de deformación. La cuarta etapa agrupa las de soldadura, fractura y soldadura aleatoria del modelo clásico. Finalmente, a partir de las 30 horas se alcanza el estado estacionario.

La incorporación de estaño a la molienda implica ciertas diferencias con respecto a la molienda de la aleación base. Durante la molienda podrían producirse pequeñas microsoldaduras debido al bajo punto de fusión del estaño que adelantan el comienzo de la segunda etapa, acortando el tiempo de duración de la etapa de deformación plástica. Así, al disminuir la etapa de deformación, se favorece que tras la molienda el polvo con estaño presente un

menor grado de deformación, tensiones y defectos que el polvo de la aleación base.

- *Respecto a la incorporación de estaño antes o después de la molienda*

Se ha comprobado que el momento en el que se realiza la adición de estaño determina los valores de densidad, densificación, resistencia a flexión y dureza obtenidos.

La incorporación del estaño antes del proceso de molienda favorece que se obtengan valores incrementados de todos los parámetros y propiedades antes comentados.

- *Respecto a la sinterización de las aleaciones obtenidas mediante molienda de alta energía*

Los valores de densificación y dureza de las aleaciones sinterizadas a partir de polvo que ha sido aleado mecánicamente son mayores que los de aquellos que no parten de polvo aleado mecánicamente.

El proceso de aleación mecánica confiere un elevado estado energético al polvo, con lo que se favorece la etapa de sinterización, mejorando la densificación. Asimismo, los procesos de deformación en frío endurecen el polvo de partida y, por tanto, el material consolidado con ese polvo presenta una mayor dureza.

Sin embargo, la resistencia a flexión disminuye, ya que el endurecimiento del polvo no facilita su deformación durante la compactación, dando lugar a densidades en verde muy bajas. Tras la etapa de sinterización y, a pesar de obtenerse valores óptimos de densificación, las densidades finales siguen siendo bajas. Esto se traduce en un material poroso que responde de manera limitada en su comportamiento a flexión.

- *Respecto a la sinterización de un material compuesto*

La adición de TiCN supone una mejora cuando los materiales son sinterizados en N₂ y, principalmente cuando se utiliza un polvo prealeado como matriz y se adiciona junto con estaño. El TiCN tiene una influencia positiva ya que se crean discontinuidades durante la etapa de compactación en la capa de

óxido que favorecen la distribución de la fase líquida durante la etapa de sinterización. De este modo se consigue un incremento en los valores de densidad del sinterizado y de dureza, así como valores de densificación positivos.

Los valores de resistencia a flexión normalmente se reducen al incluir el cerámico ya que favorece la propagación de grietas y fisuras a lo largo del compacto por la presencia de débiles uniones cerámico-cerámico y cerámico-metal. Siin embargo, cuando se adiciona a la matriz prealeada, especialmente en el caso de ser añadido con estaño y sinterizado en N_2 , se alcanzan grandes incrementos en la resistencia a flexión superando a los de la matriz sin reforzar.

▪ *Respecto a la atmósfera de sinterización*

La utilización de N_2 como atmósfera de sinterización favorece principalmente a las aleaciones y los materiales compuestos con base aleación prealeada. La reacción entre la atmósfera y las partículas de aluminio darían lugar a la formación de AlN , cuya reacción de formación es exotérmica, y generarían pequeñas fusiones que ayudarían al avance de la sinterización.

El efecto de la atmósfera de sinterización es determinante en el caso de la aleación prealeada, ya que el empleo de N_2 en lugar de N_2H_2 supone una mejora más importante en los valores de densidad que la adición de estaño.

Estas conclusiones parciales se podrían finalmente resumir en:

- El estado de aleación del polvo de partida de estas aleaciones, prealeado o mezcla de polvos elementales, define de manera clara la evolución de la etapa de sinterizaición así como las propiedades finales obtenidas.
- La molienda de alta energía del polvo mezcla permite reducir el hinchamiento de esta aleación y la obtención de elevados valores de densificación aunque no permite alcanzar valores satisfactorios de resistencia a flexión.
- La adición de estaño supone una mejora en las propiedades de estas aleaciones, especialmente en el caso de la aleación prealeada.
- Finalmente, la adición conjunta de $TiCN$, estaño y sinterización en N_2 permite obtener valores muy positivos en los parámetros de sinterización así como unas propiedades finales muy satisfactorias.

Capítulo 6. Perspectivas futuras

Finalmente, y en base a todos los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, las líneas hacia las que se puede extender este estudio son las siguientes:

1. Enfocadas hacia la sinterización

- Estudio de otros elementos o compuestos que ayuden a reducir la capa de óxido, lo que facilitaría la distribución y difusión de la fase líquida
- Estudio de otros elementos traza o aleaciones que ayuden a incrementar el tiempo de permanencia de la fase o mejoren su mojabilidad
- Estudio de la mojabilidad de la fase líquida, a través de la determinación del ángulo de contacto de la fase líquida $\text{Al}+\text{Al}_2\text{Cu}$ (θ) sobre aluminio y sobre TiCN

2. Enfocadas hacia el polvo

- Recocido del polvo obtenido mediante molienda de alta energía, lo que ayudaría a relajar las tensiones del polvo
- Molienda de la aleación mezcla con estaño y con TiCN
- Recubrimiento de las partículas de refuerzo con cobre para así obtener una mayor cantidad de fase líquida

